

Les manganites de structures orthorhombique et hexagonale

par

Jonathan Vermette

mémoire présenté au département de physique
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 22 janvier 2008

III-1875



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-43028-6
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-43028-6

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Le 28 janvier 2008

le jury a accepté le mémoire de M. Jonathan Vermette dans sa version finale.

Membres du jury

M. Serge Jandl
Directeur
Département de physique

M. Claude Bourbonnais
Membre
Département de physique

M. Mario Poirier
Président-rapporteur
Département de physique

Sommaire

Ce mémoire effectue principalement l'étude comparative, par diffusion Raman, de deux types de manganite, soit les $(Nd, Pr, Sm)MnO_3$ et le $ErMnO_3$, respectivement de structure orthorhombique et hexagonale. L'étude détaillée des phonons de ces cristaux apporte des éléments de compréhension importants sur l'origine du caractère multiferroïque des manganites hexagonaux et sur l'origine des structures Raman associées à la propagation d'onde orbitale chez les manganites orthorhombiques.

Tout d'abord, les modes de vibration présents dans les spectres Raman sont soigneusement identifiés et décrits pour les deux types de manganite. Puisque ces cristaux ont une structure différente, il en résulte des spectres phononiques et des règles de sélection différents. Ensuite, une étude détaillée du comportement énergétique des phonons du cristal hexagonal en fonction de la température est effectuée. Certains modes de vibration subissent un durcissement à la température de Néel, signifiant ainsi qu'il y a un fort couplage magnétique avec le réseau. Ce phénomène engendre plutôt le ramolissement de certains phonons chez les manganites orthorhombiques. De plus, un modèle théorique est utilisé pour décrire avec succès ces deux comportements opposés engendrés par un couplage spin-phonon.

Finalement, les spectres d'ordre supérieur au régime phononique sont analysés avec soin pour les deux types de manganite. Il se trouve que les structures Raman associées aux orbitons pour le cristal orthorhombique sont aussi présentes chez le manganite hexagonal. La propagation d'onde orbitale n'étant pas possible pour le cristal hexagonal, il est plausible que des impuretés d'oxyde de manganèse soient à l'origine de ces structures Raman chez les deux types de manganite. Cela réfuterait donc leur association à des orbitons pour le cristal orthorhombique.

Remerciements

Tout d’abord, j’aimerais remercier celui qui a accepté de me donner une chance en me permettant de joindre son équipe et un projet plus qu’intéressant. Cet homme, généreux de sa personne, a toujours su bien me guider au cours de ma maîtrise, et ce, en partageant son précieux savoir et son enthousiasme débordant pour la physique. Cette personne, qui a toute ma gratitude, n’est pas seulement mon directeur de recherche, mais est aussi un exemple sur les plans professionnel et personnel. Encore une fois, je remercie de tout coeur monsieur Serge Jandl.

Ensuite, je remercie le technicien de physique, Mario Castonguay, qui résout toujours les problèmes avec une ingéniosité et une efficacité remarquables. Je remercie aussi le technicien de chimie, Normand Pothier, qui veille au bon fonctionnement du spectroscope Raman RFS100. Je remercie également le professeur Claude Bourbonnais qui a beaucoup aidé dans l’aspect théorique du projet. Je remercie grandement le professeur Milko Iliev, collaborateur de l’université de Houston, au Texas, d’avoir accepté de prêter ses précieux échantillons, sans lesquels, il aurait été impossible de travailler sur ce projet.

De plus, je remercie mes collègues de bureau avec lesquels il a été très agréable de partager ce *minuscule* espace de travail. Parmi eux, Jonathan Laverdière m’a aussi permis de grandir dans mon projet en partageant ses connaissances. Enfin, je salue le bon travail de Caroline Valiquette qui, dans l’ombre, m’a permis de faire croire à monsieur Jandl que mon français était devenu impeccable.

Finalement, je remercie le département de physique de m’avoir offert une bourse départementale grandement appréciée.

Table des matières

Sommaire	ii
Remerciements	iii
Table des matières	iv
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	viii
Introduction	1
1 Structure et propriétés physiques des manganites	4
1.1 Stoechiométrie des manganites	4
1.2 Structure pérovskite	5
1.3 Structure orthorhombique	5
1.4 Structure hexagonale	6
1.5 Facteur de tolérance	7
1.6 Première règle de Hund	8
1.7 Champ cristallin dans une cage octaédrique	9
1.8 Champ cristallin dans une cage hexaédrique	9
1.9 Transition ferroélectrique (hexagonale)	10
1.10 Transition antiferromagnétique (hexagonale)	11
2 Théories	13
2.1 Phonons	13
Calcul d'un réseau dynamique	14
Interaction spin-phonon	14
Mode Jahn Teller	18
2.2 Orbitons	19
2.3 Effet Raman	21
Théorie classique	21
Théorie quantique	22

Règles de sélection	23
3 Partie expérimentale	24
3.1 Croissance du ErMnO_3	24
3.2 Spectroscopie Raman	24
Micro Raman	25
Interférométrie Raman	27
Macro Raman	28
3.3 Contrôle de la température	28
4 Résultats et discussion	30
4.1 Comparaison des deux types de manganite	30
Phonons du NdMnO_3 (structure orthorhombique)	31
Phonons du ErMnO_3 (structure hexagonale)	31
4.2 Règles de sélection	33
4.3 Résonance	34
4.4 Phonons du ErMnO_3 vs la température	35
Couplage spin-phonon	36
4.5 Mode Jahn Teller et orbitons	37
Mode Jahn Teller	37
Orbitons	39
Conclusion	41
Annexe A Figures	43
Annexe B Tableaux	51
Annexe C Graphiques	57
C.1 Constante diélectrique vs la température pour $(\text{Ho,Er,Tm,Yb})\text{MnO}_3$ hexagonaux	58
C.2 Polarisation magnétoélectrique du ErMnO_3	59
C.3 Moment magnétique du ErMnO_3 vs T	59
C.4 Comparaison du NdMnO_3 avec le ErMnO_3	60
C.5 Règles de sélection du ErMnO_3	61
C.6 Résonance du ErMnO_3	62
C.7 Spectres du ErMnO_3 pour différents appareils	63
C.8 Spectres du ErMnO_3 avec luminescence	64
C.9 Déplacement absolu en énergie de chaque mode	65
C.10 Mode $A_1(1) \Rightarrow 692 \text{ cm}^{-1}$ vs T	65
C.11 Mode $A_1(2) \Rightarrow 473 \text{ cm}^{-1}$ vs T	66
C.12 Mode $A_1(3) \Rightarrow 434 \text{ cm}^{-1}$ vs T	66
C.13 Mode $A_1(4) \Rightarrow 312 \text{ cm}^{-1}$ vs T	67

C.14 Mode $A_1(5) \Rightarrow 272 \text{ cm}^{-1}$ vs T	67
C.15 Mode $A_1(6) \Rightarrow 128 \text{ cm}^{-1}$ vs T	68
C.16 Mode $E_2(2) \Rightarrow 449 \text{ cm}^{-1}$ vs T	68
C.17 Mode $E_2(4) \Rightarrow 305 \text{ cm}^{-1}$ vs T	69
C.18 Mode $E_2(5) \Rightarrow 248 \text{ cm}^{-1}$ vs T	69
C.19 Mode $E_2(6) \Rightarrow 164 \text{ cm}^{-1}$ vs T	70
C.20 Mode $E_2(7) \Rightarrow 145 \text{ cm}^{-1}$ vs T	70
C.21 Comparaison des multiphonons (Pr,Sm,Er) MnO_3	71
C.22 Déconvolution des multiphonons du $ErMnO_3$	72
C.23 Spectre Raman de nanobilles de Mn_3O_4	72
C.24 Spectre Raman du Mn_3O_4 , du Mn_2O_3 et du MnO_2	73
C.25 Spectre Raman du Mn_3O_4 et du Mn_2O_3 sur du SBA-15	73

Liste des tableaux

B.1	Énergie des phonons du NdMnO_3 à $T = 5 \text{ K}$	52
B.2	Combinaisons possibles du point- Γ à 5 K pour le $(\text{Y,Sm,Pr,Eu,Tb})\text{MnO}_3$ orthorhombiques	52
B.3	Énergie des phonons du ErMnO_3 à $T = 5 \text{ K}$	53
B.4	Énergie des phonons du ErMnO_3 à $T = 300 \text{ K}$	53
B.5	Comparaison des phonons du $(\text{Y,Ho,Er})\text{MnO}_3$ hexagonaux à $T = 300 \text{ K}$	54
B.6	Paramètres cristallins et températures de transition des manganites hexa- gonaux	54
B.7	Combinaisons possibles du point- Γ à 5 K pour le ErMnO_3 hexagonal . .	55
B.8	Comparaison du Mn_3O_4 avec le $(\text{Er,Pr,Sm})\text{MnO}_3$	55
B.9	Représentation irréductible du groupe d'espace $\text{P6}_3\text{cm}$, $Z=6$	56
B.10	Puissance et éclairage sur l'échantillon	56

Liste des figures

A.1	Cellule unité d'une structure perovskite	44
A.2	Cellule unité d'une structure orthorhombique	44
A.3	Cellule unité d'une structure hexagonale	45
A.4	Plan d'hexaèdres	45
A.5	Champ cristallin pour la structure orthorhombique	46
A.6	Champ cristallin pour la structure hexagonale	46
A.7	Onde orbitale	47
A.8	Schéma de l'effet Raman	47
A.9	Modes de vibration du RMnO_3 orthorhombique	48
A.10	Modes de vibration du RMnO_3 hexagonal	49
A.11	Ordre magnétique du RMnO_3 hexagonal	50

Introduction

Au cours du 20^e siècle, les premières composantes microélectroniques ont fait leur apparition et ont ainsi ouvert de nouvelles portes au développement technologique. Depuis, ces dernières connaissent une évolution d'une rapidité fulgurante. En passant par le premier transistor dont la taille est de l'ordre du cm^3 , fabriqué au Texas en 1954, puis au microprocesseur qui en contient 2250 sur une surface de 6 cm^2 , produit par Intel en 1976, on en arrive aujourd'hui aux ordinateurs portables qui en sont dotés d'une cinquantaine de millions. La miniaturisation et l'augmentation du niveau de performance des composantes microélectroniques nécessitent une étude approfondie des propriétés physiques des matériaux qui les composent et qui les composeront dans l'avenir. C'est pour cette raison que l'étude fondamentale des comportements électrique et magnétique des manganites est importante, puisqu'ils font potentiellement partie des matériaux des technologies futures. Avant de débiter, il est pertinent de présenter un bref historique des manganites afin de mettre ces matériaux en contexte.

L'intérêt pour les manganites a débuté en 1950 avec Jonker et Van Santen qui ont constaté l'existence du ferromagnétisme dans des cristaux d'oxyde de manganèse de structure orthorhombique tels que le $\text{La}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_x\text{MnO}_3$ [1]. Le terme *manganite* provient d'ailleurs de ces auteurs. Ensuite, les manganites orthorhombiques ont été étudiés, avec différents niveaux de dopage, pour leurs nombreuses structures magnétiques, ainsi que pour leur intrigante transition de phase métal-isolant à la température de Curie. La relation entre l'état magnétique et les propriétés de transport de charge des manganites a conduit Zener, en 1951, à l'élaboration du modèle du double échange [2]. Cette théorie explique le caractère conducteur des composés par un transfert instantané de l'électron d'une orbitale d de l'ion Mn^{3+} vers celle de l'ion Mn^{4+} par l'intermédiaire de l'électron d'une orbitale p de l'oxygène qui les sépare. Ainsi, cet échange est favorisé lorsque les ions de manganèse ont une configuration de spin ferromagnétique. D'autres modèles sont

ensuite venus compléter celui de Zener, mais l'idée de base est restée la même. En 1989, Kusters et al. [3] ont découvert une grande magnétorésistance négative (MRN) dans le $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$, ce qui a amené un regain d'intérêt pour ce type de manganite. Ce phénomène, qui consiste à faire passer un composé de l'état isolant à celui de conducteur par l'application d'un champ magnétique, peut être exprimé en pourcentage (équation 1). La plus grande valeur de magnétorésistance négative connue à ce jour, soit de 10^6 %, a été atteinte par Xiong et al. en 1995 avec une couche mince de $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [4]. Cette propriété physique des manganites orthorhombiques trouverait son utilité dans la conception de mémoire non volatile, par exemple.

$$MRN = \frac{R(H) - R(0)}{R(H)} \quad (1)$$

Les manganites de structure hexagonale, ainsi que leur caractère multiferroïque, auraient été découverts par des scientifiques de l'ancienne Union soviétique à la fin des années 50 [5, 6]. Les chercheurs s'intéressent beaucoup à ce type de manganite, puisqu'il présente un couplage entre l'ordre magnétique et électrique existant dans le cristal. En 1998, Iwata et Kohn [7] ont pu observer directement cet effet de couplage en rapportant des anomalies dans la constante diélectrique des manganites aux températures de transition magnétique (graphique C.1). En 2002, cette même équipe a montré qu'il était possible de changer la polarité électrique du $ErMnO_3$ en lui appliquant un champ magnétique externe [8]. Dans ce cas, la polarisation magnétoélectrique présente même un cycle d'hystérésis (graphique C.2). Par la suite, avec la génération de la seconde harmonique, Fiebig et al. [9, 10] ont pu identifier les transitions de phase magnétiques, ainsi que les configurations de spin des ions de manganèse dans ces cristaux hexagonaux. Ils constatèrent alors que le choix de la terre rare dans la composition d'un manganite détermine sa configuration magnétique. Ensuite, à la température de Néel, d'autres équipes de recherche ont observé le durcissement de l'énergie de certains phonons Raman et Infrarouge liés au plan magnétique [11, 12]. Cela indiquerait que l'ordre magnétique des manganites a une influence importante sur les forces interioniques, ce qui pourrait expliquer l'origine de leur caractère multiferroïque. En fait, de nombreuses études ont été menées sur les manganites hexagonaux afin de comprendre leur *multiferroïcité*, puisque la possibilité de contrôler les propriétés électriques (magnétiques) d'un tel composé avec un champ magnétique (électrique) externe pourrait être utilisée, entre autres, dans le domaine de la *spintronique*.

L'objectif principal de ce mémoire est de mieux comprendre le couplage du magnétisme et de la ferroélectricité avec le réseau des manganites de structure hexagonale. Pour cela, l'utilisation de la spectroscopie Raman va permettre d'obtenir des informations sur les interactions ioniques du cristal par les phonons. Le second objectif de ce travail est d'apporter une explication alternative aux structures Raman observées dans la région des orbitons et des multiphonons respectifs aux manganites orthorhombiques et hexagonaux. La première partie de cette étude consiste donc à faire une comparaison Raman des deux types de manganite, soit les $(Nd, Pr, Sm)MnO_3$ orthorhombiques et le $ErMnO_3$ hexagonal. Le choix du $ErMnO_3$ est justifié par le fait que la littérature ne présente pas d'étude Raman pour ce composé. La seconde partie du travail consiste à faire l'étude phononique du $ErMnO_3$ en fonction de la température et de l'énergie de la raie excitatrice. Cela va permettre d'identifier les phonons qui sont affectés par la transition magnétique du cristal et d'observer des phénomènes de résonance. Pour que ce travail soit de la meilleure qualité possible, plusieurs systèmes Raman de haute résolution sont mis à contribution.

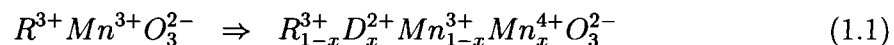
Le chapitre 1 de ce mémoire présente en détail la structure cristalline des deux types de manganite. Ensuite, le chapitre 2 montre la différence énergétique existante dans les niveaux électroniques de l'ion de manganèse engendrée par la différence structurale de ces deux types de cristal. Dans ce chapitre, il est aussi question des transitions de phase électrique et magnétique des manganites hexagonaux. Le chapitre 3 est consacré aux aspects théoriques de ce travail, tels que le calcul énergétique des modes de vibration d'un réseau, le phénomène de couplage spin-phonon, les ondes orbitales et l'effet Raman. Le chapitre suivant présente les montages expérimentaux utilisés dans cette étude, ainsi que la méthode de croissance des cristaux. Enfin, le chapitre 5 présente l'analyse des résultats expérimentaux et se termine avec la conclusion du mémoire.

Chapitre 1

Structure et propriétés physiques des manganites

1.1 Stoechiométrie des manganites

La composition stoechiométrique générale des manganites est $R_{1-x}D_xMnO_3$, où R correspond à une terre rare trivalente et D à un alcalino-terreux divalent. Pour faire partie du cristal, l'atome de manganèse ayant la configuration électronique $[Ar] 3d^5 4s^2$ se départit premièrement de ses deux électrons de l'orbitale $4s$ et ensuite de ceux des orbitales $3d$. Dans le cas d'un composé ne contenant strictement que des terres rares, les atomes de manganèse sont ionisés trois fois, alors que dans le cas d'un composé ne contenant que des alcalino-terreux divalents, les atomes de manganèse donnent quatre électrons au système. Ainsi, le fait de remplacer quelques terres rares par des alcalino-terreux introduit des ions de manganèse Mn^{4+} parmi les ions Mn^{3+} (équation 1.1), ce qui modifie alors les propriétés physiques du manganite.



1.2 Structure pérovskite

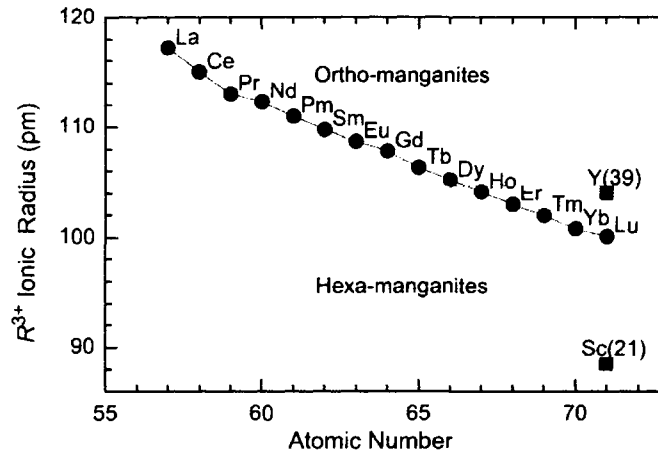
En faisant abstraction de toutes les déformations possibles du cristal, la structure de base des manganites est pérovskite telle que présentée à la figure A.1. Les traits noirs enferment la cellule primitive de la structure, dont l'ion de terre rare se trouve au centre du cube. Les ions d'oxygène sont au milieu des arêtes et les ions de manganèse se situent sur les coins. Cette situation présente donc une structure cubique dont les opérations de symétrie sont décrites par le groupe d'espace $Pm3m$ [13]. Une façon très utile de visualiser cette structure est d'imaginer les ions d'oxygène qui entourent un ion de manganèse comme étant un tout formant un octaèdre. En isolant un octaèdre, les quatre ions d'oxygène situés dans le plan ab sont notés $O2$, alors que ceux situés le long de l'axe c sont notés $O1$. Cette notation est souvent utilisée pour faire référence aux déplacements relatifs entre les groupes d'ions d'oxygène qui constituent l'octaèdre.

1.3 Structure orthorhombique

En réalité, la structure d'un manganite s'adapte à la dimension des ions trivalents et divalents se trouvant au centre de la cellule primitive. Pour ce qui est des terres rares, plus leur numéro atomique augmente, plus leur rayon ionique diminue. Ainsi, les octaèdres entourant ces ions adaptent leur structure afin de minimiser l'espace libre autour des terres rares. Pour cela, les octaèdres s'inclinent légèrement les uns par rapport aux autres après avoir subi une première rotation autour de l'axe c et une seconde autour de l'axe a , soit de 9 à 17° selon le cristal [14]. La déformation engendrée par cet effet change la structure cubique initiale du cristal pour une structure orthorhombique (figure A.2). Pour couvrir la déformation entière du système, la cellule primitive double le long de l'axe c , alors que a et b deviennent $\sqrt{2}$ fois plus grand. Ainsi, les paramètres de maille pour ce type de manganite sont $a \approx 5.3$, $b \approx 5.8$ et $c \approx 7.4$ Å [15]. Les opérations de symétrie de cette structure orthorhombique sont décrites par le groupe d'espace $Pbnm$. Par contre, dans le cas présent, il est aussi possible de choisir l'axe b pour représenter la hauteur, ce qui aurait été équivalent. Le groupe d'espace aurait alors été $Pnma$ [13].

1.4 Structure hexagonale

La structure orthorhombique atteint ses limites de stabilité pour des ions trivalents trop petits. Dans ce cas, le manganite adopte plutôt une structure hexagonale, ce qui amène plusieurs différences sur le plan des propriétés physiques du cristal. La classification de la structure naturelle des manganites en fonction du rayon ionique de la terre rare qui les composent est présentée au graphique suivant :



De plus, il existe deux phases hexagonales chez ces manganites dont la transition s'effectue à la température de Curie. Au-dessus de cette température, le cristal est paraélectrique, alors qu'en-dessous, il est ferroélectrique. Ce changement de phase est directement associé au changement de structure du cristal qui se produit à environ 830 K pour le $ErMnO_3$ [7]. De plus, chez un manganite hexagonal, l'ion de manganèse est entouré par cinq ions d'oxygène, contrairement à six dans le cas d'un manganite orthorhombique. Ainsi, la cage d'oxygène entourant le manganèse forme un hexaèdre ou une bipyramide de symétrie trigonale (figure A.3) [16,17]. Pour l'instant, la convention associant $O1$ et $O2$ aux ions d'oxygène le long de l'axe c et à ceux dans le plan ab respectivement est encore valide. Pour ce qui est de la structure hexagonale dans l'état paraélectrique (figure A.3 gauche), le cristal est constitué de plans d'hexaèdres ($\perp c$) séparés par un plan de terres rares. De cette façon, les plans constitués de bipyramides sont isolés les uns des autres puisque seuls les ions d'oxygène $O2$ lient les hexaèdres entre eux. De plus, d'un plan ab à l'autre, les ions d'oxygène $O2$ et de terre rare sont alignés l'un sur l'autre. Pour ce qui est des ions d'oxygène $O1$ et de manganèse, leur disposition

est telle que les hexaèdres de plan voisin ne sont pas alignés les uns sur les autres, mais sont plutôt tournés de 60° par rapport à l'axe c (figure A.4). Les opérations de symétrie de cette structure hexagonale sont décrites par le groupe d'espace $P6_3/mmc$ [16, 12].

En-dessous de la température de Curie, le cristal garde sa structure hexagonale, mais il subit un réarrangement ionique qui le conduit à une cellule primitive différente de celle dans la phase paraélectrique. La première différence est l'inclinaison alternée d'un plan à l'autre des bipyramides hors de l'axe c , telle que présentée à la figure A.3 (droite). Ainsi, l'ion d'oxygène se trouvant à la fois au coin de la base trigonale de l'hexaèdre et sur l'arête de la cellule primitive est nommé $O3$, alors que les autres ions d'oxygène de cette base sont notés $O4$. Ensuite, les ions d'oxygène se trouvant au-dessus et en-dessous de l'ion de manganèse sont notés $O1$ et $O2$ respectivement. Les ions de terre rare subissent aussi un réarrangement spatial dû au déplacement des ions d'oxygène qui les entourent. En fait, la rotation des hexaèdres a pour conséquence, par exemple, d'éloigner un ion $O3$ ($O4$) de la terre rare voisine dans le plan inférieur et de l'approcher de l'autre terre rare du plan supérieur. Étant de polarité opposée à l'ion d'oxygène, l'ion de terre rare change sa position initiale pour diminuer davantage la distance qu'il a avec l'oxygène $O3$ ($O4$) le plus près. De ce fait, les ions de terre rare qui formaient initialement un seul plan se divisent maintenant en deux groupes distancés sur l'axe c , ceux se trouvant entre les ions $O3$ et ceux se trouvant entre les ions $O4$, notés $R1$ et $R2$ respectivement. Ainsi, les paramètres de maille pour le $ErMnO_3$, par exemple, sont $a = 6.1122(5)$ et $c = 11.40181(1)$ Å [18] (tableau B.6). Les opérations de symétrie de cette structure hexagonale sont décrites par le groupe d'espace $P6_3mc$ [16, 12].

1.5 Facteur de tolérance

Les déformations que subissent les manganites en fonction du rayon ionique de la terre rare qui les compose introduisent le facteur de tolérance. Ce facteur permet d'indiquer l'écart qu'il y a entre une structure orthorhombique et une structure pérovskite idéale. En fait, il est le rapport entre la distance séparant le terre rare de l'oxygène $O1$ le plus près (d_{R-O1}) et la distance séparant ce même oxygène avec l'ion de manganèse le plus près (d_{O1-Mn}). Dans le cas de la structure pérovskite présentée à la figure A.1, le facteur de tolérance est de racine de deux. En normalisant le tout, ce facteur est représenté par

l'équation 1.2.

$$\Gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{R-O1}}{d_{O1-Mn}} \quad (1.2)$$

Ainsi, plus le facteur de tolérance s'approche de l'unité, plus le cristal étudié a une structure qui s'approche de la forme pérovskite idéale. Dans le cas du cristal orthorhombique $LaMnO_3$, ce facteur est de 0.909, alors que pour le $ErMnO_3$, qui est habituellement hexagonal, il est de 0.855. Pour les terres rares présentées au graphique 1.4, celui qui se trouve à la limite de stabilité de la structure orthorhombique, le dysprosium, a un facteur de tolérance de 0.862. Pour la structure hexagonale, la terre rare à la limite de stabilité est l'holmium, avec un facteur de tolérance de 0.858 sous sa forme orthorhombique [15]. La densité moléculaire de la phase hexagonale est moins grande que celle de la structure orthorhombique, ce qui correspond, dans le cas du $YMnO_3$, à $2.56 \text{ a.w}/\text{\AA}^3$ et à $3.39 \text{ a.w}/\text{\AA}^3$ respectivement [17]. Ainsi, lors de la croissance d'un cristal hexagonal, il est possible de forcer ce dernier à adopter plutôt une structure orthorhombique en lui appliquant une pression. Cette transition de phase s'effectue plus facilement si le manganite s'approche déjà de la phase orthorhombique, comme c'est le cas pour les composés à base d'yttrium et d'holmium.

1.6 Première règle de Hund

L'atome de manganèse possède la configuration électronique $[Ar] 3d^5 4s^2$, où les cinq orbitales $3d$, soit xy , yz , zx , $x^2 - y^2$ et $3z^2 - r^2$, sont occupées par un électron de spin parallèle (figure A.5 b). Cette configuration de spin et l'occupation des orbitales $3d$ par les électrons suivent la première règle de Hund qui est régie à la fois par le principe d'exclusion de Pauli et la répulsion de Coulomb. En effet, cette règle stipule que les électrons d'une même couche électronique occupent les orbitales de façon à maximiser le spin total autorisé par le principe d'exclusion de Pauli et à minimiser la répulsion coulombienne [19]. Les conséquences physiques de ce phénomène sont grandes, en particulier chez les manganites, car il est principalement à l'origine de la magnétorésistance négative et de la frustration de spin de ces cristaux de structure orthorhombique et hexagonale respectivement.

1.7 Champ cristallin dans une cage octaédrique

À l'état libre, c'est-à-dire sans aucune force extérieure, les niveaux d'énergie associés aux orbitales $3d$ sont dégénérés, car elles sont toutes équivalentes dans l'espace (figure A.5 b). Par contre, dans un cristal, cela n'est plus nécessairement vrai, ce qui rend possible la levée de dégénérescence de certains de ces niveaux d'énergie selon la configuration cristalline. Chez les manganites de structure orthorhombique, dont l'ion de manganèse est entouré d'ions d'oxygène formant un octaèdre, l'énergie d'une orbitale $3d$ est plus élevée si sa densité électronique se trouve près du nuage électronique d'un ion d'oxygène dû à la répulsion coulombienne. Par conséquent, les niveaux d'énergie se divisent en deux sous-niveaux, soit t_{2g} et e_g , qui regroupent respectivement les orbitales dont la densité électronique se retrouve entre deux ions d'oxygène et ceux dirigés dans leur direction [17]. De plus, la différence énergétique entre ces deux sous-niveaux est d'environ 1.8 eV [20]. Dans le cas d'un manganite dopé aux trous, il y a des ions Mn^{4+} dont seulement les trois orbitales du niveau t_{2g} sont occupées. Ainsi la densité électronique est parfaitement symétrique (figure A.5 c) et cela a pour conséquence de ne pas affecter la géométrie de l'octaèdre. Dans le cas des ions Mn^{3+} , l'orbitale $x^2 - y^2$ ou l'orbitale $3z^2 - r^2$ est libre, ce qui brise la symétrie associée à la densité électronique et déforme ainsi l'octaèdre en repoussant les ions d'oxygène concernés. Cette déformation, nommée effet Jahn Teller, crée une levée de dégénérescence dans les deux sous-niveaux (figure A.5 d et e).

1.8 Champ cristallin dans une cage hexaédrique

Dans le cas des manganites de structure hexagonale, l'ion de manganèse se trouve dans une cage hexaédrique de symétrie trigonale, ce qui amène une différence dans les niveaux d'énergie électroniques par rapport aux manganites orthorhombiques [17, 11]. Comme il est présenté à la figure A.6 (c), les orbitales zx et yz ont une énergie équivalente et faible par rapport aux autres orbitales, puisque leur densité électronique se trouve plus éloignée des ions d'oxygène qui entourent le manganèse. Les orbitales $x^2 - y^2$ et xy , dont la densité électronique se trouve dans le plan xy , interagissent davantage avec les ions d'oxygène $O3$ et $O4$, ce qui rend leur énergie plus élevée que celle des orbitales précédentes. Finalement, l'orbitale $3z^2 - r^2$ est l'état où l'énergie est la plus élevée, puisque sa densité électronique est dirigée directement vers les ions d'oxygène $O1$ ($O2$) et que la distance $Mn - O(1, 2)$ est plus courte que la distance $Mn - O(3, 4)$ [21, 22]. De plus, la différence

énergétique entre l'orbitale xy ($x^2 - y^2$) et l'orbitale $3z^2 - r^2$ est de 1.7 eV dans le cas du LuMnO_3 [11], ce qui est comparable aux niveaux t_{2g} et e_g du cristal orthorhombique. Ainsi, dans un manganite hexagonal idéal, les quatre électrons des orbitales $3d$ de l'ion Mn^{3+} occupent les deux premiers niveaux d'énergie deux fois dégénérés, laissant l'orbitale $3z^2 - r^2$ libre [17, 11].

Par contre, les mesures expérimentales (XANES) de Asokan et al. [20] montrent que l'orbitale non occupée pourrait être $x^2 - y^2$ et que les autres orbitales ne sont pas dégénérées, ce qui ne correspond pas à ce qui vient d'être dit et qui entre en contradiction avec la littérature [17, 11, 22]. Pour expliquer leurs mesures, les auteurs proposent que l'environnement autour de l'ion de manganèse ne serait pas une bipyramide de symétrie trigonale idéal, ce qui pourrait engendrer des déformations Jahn Teller [22]. Cependant, ces résultats n'ont pas été confirmés par d'autres équipes.

1.9 Transition ferroélectrique (hexagonale)

Comme il a été dit précédemment, le manganite de structure hexagonale subit un réarrangement ionique à la température de Curie, soit entre 800 et 1000 K [7] (tableau B.6), qui le fait passer du groupe d'espace $P6_3/mmc$ à celui $P6_3mc$ [12, 16]. Par contre, cette transition de phase n'est pas seulement structurale, puisqu'au même moment un dipôle électrique résultant apparaît dans le cristal. Cela signifie que ce dernier passe de l'état paraélectrique à ferroélectrique. Dans l'état $P6_3mc$ (figure A.3 droite), la distance variante qui sépare les cations de terre rare des anions d'oxygène $O3$ ($O4$), provoquée par l'inclinaison des hexaèdres, rend le cristal non-centrosymétrique. Cela engendre aussi un dipôle électrique net d'environ $5.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [23] parallèle à l'axe c dans la cellule unité, ce qui donne l'état ferroélectrique au cristal [24, 21]. Au dessus de la température de Curie, soit dans l'état $P6_3/mmc$, les fluctuations thermiques font disparaître l'inclinaison des hexaèdres et la non équivalence des sites attribués aux ions de terre rare $R1$ ($R2$) (figure A.3 gauche). Ainsi, les dipôles électriques engendrés par les cations de terre rare, maintenant centres d'inversion, et les anions d'oxygène s'annulent dans la cellule unité, ce qui donne au cristal l'état paraélectrique.

1.10 Transition antiferromagnétique (hexagonale)

En diminuant davantage la température sous la transition de Curie, le manganite de structure hexagonale conserve toujours son état ferroélectrique. De plus, à la température de Néel, qui se situe entre 75 et 130 K [9] (tableau B.6), le spin électronique des ions de manganèse s'ordonne dans le plan ab . Ainsi, le cristal est à la fois dans un état d'ordre magnétique et électrique, ce qui le rend multiferroïque. Bien que le spin électronique des ions de terre rare s'ordonne pour rendre le cristal ferrimagnétique selon l'axe c , soit à ≈ 6 K [10, 8], la présente section se limitera seulement à la phase magnétique des ions de manganèse.

Étant donné la structure hexagonale des manganites en question, l'ordre magnétique dans le plan ab que peuvent adopter les ions de manganèse est restreint à une configuration triangulaire communément appelée *frustration de spin*. Sur le plan de la symétrie, cela engendre les six configurations magnétiques possibles présentées à la figure A.11. On y trouve la structure α et β dont la configuration de spin, d'un plan de manganèse à un autre, est antiferromagnétique et ferromagnétique respectivement suivie d'une rotation de 60° par rapport à l'axe c . Ainsi, dans la structure α (β), les valeurs extrêmes que peut prendre l'angle $|\phi|$ entre le spin le plus à droite de la figure A.11 et l'axe x (y) sont 0° et 90° . Ces valeurs d'angle correspondent respectivement aux opérations de symétrie décrites par les groupes d'espace $P\bar{6}_3cm$ ($P6_3cm$) et $P\bar{6}_3\bar{c}m$ ($P6_3\bar{c}m$). Enfin, la configuration de spin intermédiaire à ces dernières est décrite par le groupe d'espace $P\bar{6}_3$ ($P6_3$). Fiebig et al. [9] ont pu détecter et identifier la symétrie des différentes phases magnétiques avec la génération de la seconde harmonique (GSH) pour différents manganites (figure A.11). en-dessous de la température de Néel, certains manganites conservent leur arrangement de spin, comme c'est le cas du $ErMnO_3$ qui reste dans la configuration $P\bar{6}_3\bar{c}m$. Pour ce qui est du $HoMnO_3$, il subit deux autres transitions magnétiques sous la température de Néel, soit $P\bar{6}_3\bar{c}m \Rightarrow P\bar{6}_3$ à $T \approx 42$ K et $P\bar{6}_3 \Rightarrow P\bar{6}_3cm$ à $T \approx 36$ K. Ces mesures montrent que, pour toutes terres rares, les manganites n'adoptent pas la structure β , ce qui signifie que leur configuration de spin est antiferromagnétique le long de l'axe c . Par contre, d'autres mesures (GSH) montrent que le spin des ions de manganèse adopte la structure β seulement lorsque le spin des ions de terre rare s'aligne ferrimagnétiquement dans l'axe c à environ 6 K, ce qui indique un probable couplage magnétique entre les plans de manganèse via les ions de terre rare [10, 8, 25]. Jusqu'à présent, la méthode de

diffraction de neutrons ne permet pas de fournir ces informations puisqu'elle nécessite des échantillons, monocristallins, de grande taille.

Chapitre 2

Théories

2.1 Phonons

Dans un cristal, le mouvement oscillatoire des ions qui le composent est régi par les interactions interioniques qui lient ces ions entre eux. Étant donné la périodicité de la structure cristalline, le mouvement collectif des ions est une composition ou une superposition de plusieurs modes normaux propres à la symétrie du cristal. En fait, chacun de ces modes possède une énergie qui dépend de sa fréquence d'oscillation. Ainsi, l'énergie totale U d'un système vibratoire peut être exprimée en additionnant la contribution de chaque mode k de fréquence d'oscillation ω_k contenant en moyenne $\langle n_k \rangle$ phonons :

$$U = \sum_k \left(\langle n_k \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k \quad (2.1)$$

Puisque les phonons sont des particules bosoniques, le nombre moyen de phonons à l'équilibre thermique est régi par la distribution de Bose (équation 2.2). Par contre, cet équilibre peut être temporairement perturbé par une force externe, telle qu'une onde électromagnétique dans le cas d'un processus Raman.

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}} - 1} \quad (2.2)$$

Calcul d'un réseau dynamique

Avec la théorie des groupes et connaissant la symétrie de chaque type d'ion dans la cellule unité d'un cristal, il est possible de prévoir le nombre de modes de vibration existants, en plus de leur symétrie. Par exemple, ces informations pour un manganite de structure hexagonale sont présentées au tableau B.9. Dans ce cas, il existe 45 modes de vibration, dont seulement 38 sont actifs en Raman. Pour qu'un mode de vibration soit détectable en spectroscopie Raman, son mouvement ionique doit engendrer une modulation de la polarisabilité macroscopique (section 2.3). Pour certains phonons actifs en Raman, ce phénomène de modulation est très faible, ce qui rend difficile leur détection expérimentale. Le groupe d'Iliev et al. [16, 12] a effectué le calcul théorique de l'énergie de ces phonons, ainsi que leurs mouvements ioniques pour le $YMnO_3$ et le $HoMnO_3$ de structure hexagonale avec un modèle coquille (*shell model*). Ce modèle considère chaque ion comme étant un dipôle formé d'une sphère de charge Z , correspondant au noyau et aux électrons de coeur, entourée d'une coquille de charge Q , de masse beaucoup plus petite et représentant les derniers niveaux électroniques. Ces deux corps sont couplés par une constante de ressort afin de simuler la déformation de la densité électronique que peut engendrer des modes de vibration d'énergie élevée. Finalement, le potentiel de Born-Mayer-Buckingham (équation 2.3) est utilisé pour simuler l'interaction ionique à courte et longue distance. Dans ce potentiel, r est la séparation interionique alors que a , b et c sont des paramètres ajustables [16, 26].

$$V = ae^{-br} - \frac{c}{r^6} \quad (2.3)$$

Interaction spin-phonon

Il existe plusieurs phénomènes physiques pouvant influencer l'énergie d'un mode de vibration dans un cristal. L'équation 2.4 exprime le déplacement énergétique $\Delta\omega$ d'un phonon α en fonction de la température. Les termes, à droite de l'égalité, correspondent chacun à une contribution d'origine différente [27]. Par exemple, le premier terme $(\Delta\omega_\alpha)_{latt}$ représente le changement d'énergie engendré par la contraction ou l'expansion du cristal. Ainsi, les phénomènes tels que la magnétostriction sont inclus dans ce dernier. Ensuite, le deuxième terme $(\Delta\omega_\alpha)_{ren}$ exprime la variation énergétique causée par une renormalisation des niveaux électroniques qui peut survenir près d'une transition magnétique. Pour ce qui est du troisième terme $(\Delta\omega_\alpha)_{anh}$, il représente le déplacement énergétique engendré par le

processus anharmonique phonon-phonon qui est intrinsèque au cristal [28]. Finalement, le dernier terme $(\Delta\omega_\alpha)_{s-ph}$ est la contribution énergétique provenant d'un couplage spin-phonon causé par la modulation de l'intégrale d'échange par le réseau. Cette interaction est particulièrement intéressante chez les manganites de structure hexagonale lorsque survient la frustration de spin des ions de manganèse [12, 11]. Pour cette raison, la présente section est consacrée au modèle de couplage spin-phonon que Granado a utilisé pour expliquer le ramollissement de certains modes à la transition ferromagnétique chez les manganites orthorhombiques [27, 29].

$$\Delta\omega_\alpha(T) = (\Delta\omega_\alpha)_{latt} + (\Delta\omega_\alpha)_{ren} + (\Delta\omega_\alpha)_{anh} + (\Delta\omega_\alpha)_{s-ph} \quad (2.4)$$

Pour modéliser le phénomène de couplage spin-phonon, il faut d'abord considérer l'énergie de mouvement ionique (H_{latt}) associé au mode de vibration α , ainsi que l'énergie d'interaction magnétique (H_{spin}) entre les ions de manganèse i et j (équation 2.5). Dans le cas présent, le déplacement des ions de manganèse et de terre rare est négligeable face à celui des ions d'oxygène qui ont une masse beaucoup plus petite. Pour cette raison, seul le mouvement des ions d'oxygène est considéré dans l'hamiltonien H_{latt}^α :

$$H_{latt}^\alpha = \sum_k \frac{P_k^2}{2\mu_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_k K_k^\alpha (u_k^\alpha)^2 \quad (2.5)$$

$$H_{spin} \approx - \sum_{i,j>i} \langle J_{ij} S_i \cdot S_j \rangle$$

où μ_α est la masse effective des ions impliqués dans le mode α , P_k la quantité de mouvement de l'ion d'oxygène k , u_k^α son déplacement, K_k^α la constante d'élasticité et J_{ij} l'intégrale d'échange entre les ions de manganèse i et j voisins. Ensuite, la modulation de l'intégrale d'échange ΔJ_{ij}^α de l'équation 2.6 s'obtient en effectuant le développement de Taylor au second ordre de J_{ij} sur le déplacement des ions d'oxygène. Dans le cas où il y a absence de distorsion structurale, le terme du premier ordre de cette série est en moyenne nul puisque $\langle u_k^\alpha \rangle = 0$. Ainsi, l'énergie d'échange magnétique entre les ions de manganèse des sites i et j voisins varie avec la position de l'oxygène k qui les sépare.

$$\Delta J_{ij}^\alpha = J_{ij}^0 + \sum_k u_k^\alpha \nabla_k J_{ij} + \frac{1}{2} \sum_k [u_k^\alpha \nabla_k]^2 J_{ij} \quad (2.6)$$

Il faut ensuite additionner et développer l'hamiltonien du réseau avec celui de l'interaction magnétique qui sont maintenant tous les deux associés au mode α . Nous obtenons donc le développement suivant pour H^α :

$$\begin{aligned}
H^\alpha &= H_{latt}^\alpha + H_{spin}^\alpha \\
&\approx \sum_k \frac{P_k^2}{2\mu_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_k K_k^\alpha (u_k^\alpha)^2 - \sum_{i,j>i} \Delta J_{ij}^\alpha \langle S_i \cdot S_j \rangle \\
&\approx \sum_k \frac{P_k^2}{2\mu_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_k K_k^\alpha (u_k^\alpha)^2 - \frac{1}{2} \sum_k \sum_{i,j>i} (u_k^\alpha)^2 \nabla_k^2 J_{ij} \langle S_i \cdot S_j \rangle - \sum_{i,j>i} J_{ij}^0 \langle S_i \cdot S_j \rangle \\
&\approx \sum_k \frac{P_k^2}{2\mu_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_k (u_k^\alpha)^2 \left\{ K_k^\alpha - \sum_{i,j>i} \nabla_k^2 J_{ij} \langle S_i \cdot S_j \rangle \right\} - \sum_{i,j>i} J_{ij}^0 \langle S_i \cdot S_j \rangle \\
&\approx \underbrace{\sum_k \frac{P_k^2}{2\mu_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_k \tilde{K}_k^\alpha (u_k^\alpha)^2}_{H_{latt-spin}^\alpha} - \underbrace{\sum_{i,j>i} J_{ij}^0 \langle S_i \cdot S_j \rangle}_{H_{spin}^0}
\end{aligned}$$

Ainsi, le développement de l'hamiltonien ci-dessus conduit au terme $H_{latt-spin}^\alpha$ où le réseau est couplé à l'interaction magnétique des ions de manganèse. En effet, avec la contribution du deuxième terme de l'équation 2.7, le couplage spin-phonon engendre une correction magnétique à la constante d'élasticité \tilde{K}_k^α :

$$\tilde{K}_k^\alpha = K_k^\alpha - \sum_{i,j>i} \nabla_k^2 J_{ij} \langle S_i \cdot S_j \rangle \quad (2.7)$$

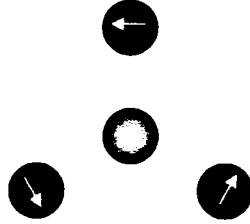
Puisque la constante d'élasticité est directement liée à la fréquence d'oscillation des ions, l'énergie du phonon α est donc aussi dépendante de l'ordre magnétique $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ du système :

$$\begin{aligned}
\tilde{\omega}_k^\alpha &= \sqrt{\frac{\tilde{K}_k^\alpha}{\mu_\alpha}} \\
&\approx \omega_k^\alpha \left\{ 1 - \frac{\sum_{i,j>i} \nabla_k^2 J_{ij} \langle S_i \cdot S_j \rangle}{2\mu_\alpha (\omega_k^\alpha)^2} \right\} \\
&= \omega_k^\alpha + (\Delta\omega_k^\alpha)_{s-ph}
\end{aligned} \quad (2.8)$$

La variation énergétique du mode α engendrée par le couplage spin-phonon est finalement donnée par l'équation 2.9 :

$$(\Delta\omega_k^\alpha)_{s-ph} = -\frac{1}{2\mu_\alpha\omega_k^\alpha} \sum_{i,j>i} \nabla_k^2 J_{ij} \langle S_i \cdot S_j \rangle \quad (2.9)$$

Dans le cas d'un manganite hexagonal, les ions d'oxygène $O3$ et $O4$ sont entourés par trois ions de manganèse dont les moments magnétiques font un angle de 120° les uns par rapport aux autres (figure ci-dessous). Il est donc possible d'adapter l'équation 2.9 à la structure de ce cristal pour le mode $E_2(5)$, présenté à la figure A.10, impliquant le mouvement de ces oxygènes dans le plan magnétique :



$$\begin{aligned} (\Delta\omega_\alpha)_{s-ph} &= -\frac{1}{2m\omega_\alpha} \sum_{i,j>i} \nabla_{O_{3,4}}^2 J_{ij} \langle S_i \cdot S_j \rangle \\ &= -\frac{3}{2m\omega_\alpha} \nabla_{O_{3,4}}^2 J_{xy} \langle S_0 \rangle \langle S_1 \rangle \cos(120^\circ) \\ &= \frac{3}{4m\omega_\alpha} \nabla_{O_{3,4}}^2 J_{xy} \frac{\langle g\mu_B S_0 \rangle}{g\mu_B} \frac{\langle g\mu_B S_1 \rangle}{g\mu_B} \\ &= \frac{3}{4m\omega_\alpha} \nabla_{O_{3,4}}^2 J_{xy} \left[\frac{M}{g\mu_B} \right]^2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

où g = facteur de Landé, m = masse d'un oxygène et M = aimantation due à Mn^{+3} (graphique C.3).

Finalement, le changement d'énergie dû au couplage spin-phonon, donné par l'équation 2.11, se traduit par un durcissement dans les manganites de structure hexagonale plutôt qu'un ramollissement comme dans les manganites orthorhombiques [27,29]. Cette différence entre les deux types de manganite provient du signe du produit scalaire des moments magnétiques des ions de manganèse voisins. Pour ce qui est du terme correspondant à la dérivée seconde de l'intégrale d'échange, il est positif dans les deux cas.

$$(\Delta\omega_\alpha)_{s-ph} = \frac{3}{m\omega_\alpha} \nabla_{O_{3,4}}^2 J_{xy} \left[\frac{M}{4\mu_B} \right]^2 \quad (2.11)$$

Mode Jahn Teller

Chez les manganites de structure orthorhombique, il y a un mode de vibration à $\approx 650 \text{ cm}^{-1}$ dont l'origine incertaine est depuis longtemps un problème pour ceux qui s'y intéressent. Sous l'appellation de *mode Jahn Teller* (JT), son énergie varie entre 640 et 662 cm^{-1} selon l'échantillon [30], alors que son intensité Raman est aussi variable selon différentes sources [31]. En fait, il y a plusieurs raisons qui rendent ce mode si intrigant. Par exemple, les mesures expérimentales (Raman) et théoriques effectuées par Iliev et al. [13] n'ont pas permis de lui associer un mouvement ionique. En fait, dans une situation normale, un phonon détecté en Raman obéit à des règles de sélection en raison du lien qu'il a avec la symétrie du cristal. Dans le cas du mode JT, il ne semble pas y avoir de règles de sélection bien précises. Du moins, la littérature n'est pas convaincante sur ce sujet puisqu'il y a des contradictions entre les auteurs [13,14,31,30,32]. De plus, ce mode est aussi actif en infrarouge [32], ce qui amène des interrogations supplémentaires sur son origine. Enfin, pour toutes ces raisons, le mode Jahn Teller est souvent associé à la présence de défauts dans le cristal. Selon Iliev et al. [33,31], ce mode reflèterait une densité d'états partielle de phonon (PDOS : *partial phonon density of states*) due au désordre engendré par des distortions Jahn Teller non cohérentes. Pour s'en convaincre, ces derniers ont utilisé dans leurs calculs l'intensité Raman réduite d'un matériel désordonné proposée par Shuker et Gammon [34] :

$$I(\omega) \propto \rho(\omega) \quad (2.12)$$

qui dépend seulement de la densité d'états totale de phonon $\rho(\omega)$. Ensuite, pour considérer le temps de vie des phonons ($1/\gamma$), ils ont remplacé la densité d'états par une densité

d'états $\rho_s(\omega)$ évasée. Il s'agit en fait de $\rho(\omega)$ convoluée avec une fonction d'élargissement $S(\gamma, \omega' - \omega)$ de forme lorentzienne :

$$\rho_s(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\gamma, \omega' - \omega) \rho(\omega') d\omega' \quad (2.13)$$

Ce modèle théorique décrit bien les observations expérimentales associées au mode Jahn Teller chez les manganites orthorhombiques. Par contre, ce dernier repose sur la présence de déformations Jahn Teller dans le cristal, ce qui n'est pas le cas chez les manganites hexagonaux.

2.2 Orbitons

Un des principes de base en physique de l'état solide est que lorsqu'il y a une brisure de symétrie quelconque, des excitations collectives peuvent apparaître. Par exemple, les phonons sont des excitations collectives correspondant aux vibrations dans un cristal, alors que les magnons correspondent à des ondes de spin qui se propagent dans un composé ayant un ordre magnétique. Ainsi, la modulation de la densité électronique dans un cristal peut, en théorie, engendrer une onde orbitale appelée *orbiton* [35]. Dans le cas des manganites orthorhombiques non dopés, l'électron de la dernière couche électronique de l'ion de manganèse peut occuper une des deux orbitales, soit $3z^2 - r^2$ ou $x^2 - y^2$, ce qui mène à des déformations Jahn Teller différentes (figure A.5) [36]. Cela permet l'organisation d'un ordre orbital pouvant engendrer la propagation d'orbitons (figure A.7). Pour ce qui est des ions de manganèse dans les manganites de structure hexagonale, il n'y a pas de niveaux électroniques dégénérés et partiellement remplis (figure A.6) pouvant engendrer un ordre orbital [22]. Pour cette raison, il ne peut y avoir d'orbitons dans ce type de cristal [37]. Par contre, dans le cas d'un manganite hexagonal dopé où une des deux orbitales $x^2 - y^2$ ou xy serait vide, il pourrait y avoir un ordre orbital susceptible d'engendrer une onde de ce type, ainsi que des déformations Jahn Teller [22].

Il existe trois modèles théoriques décrivant une onde orbitale dans un manganite orthorhombique. Le premier, correspondant à la limite délocalisée [35], part du principe qu'une onde orbitale se propage trop rapidement pour que le cristal subisse des déformations Jahn Teller. Le second modèle propose qu'il n'y ait pas de propagation d'onde orbitale, mais plutôt un exciton de Frankel qui engendre des multiphonons, c'est la

limite localisée [36]. Finalement, le modèle orbitonique de Brink [38] généralise le concept en considérant qu'une onde orbitale puisse être couplée au réseau cristallin. C'est-à-dire qu'en plus de l'onde orbitale, il y aurait aussi propagation de déformations Jahn Teller due aux transferts électroniques dans les ions de manganèse. L'hamiltonien de Brink se divise ainsi en trois parties : celle qui est purement orbitonique (*orb*), celle associée aux phonons (*ph*) et finalement celle prenant en compte l'interaction électronique avec le réseau (*e - p*) telles que présentées à l'équation 2.14.

$$H = H_{orb} + H_{ph} + H_{e-p} \quad (2.14)$$

Pour ce qui est des pics Raman de haute énergie (entre 900 à 1400 cm^{-1}) (tableau B.2), leur association à des ondes orbitales est vivement critiquée [30, 31]. Pour commencer, Choi et al. [37] donnent davantage d'importance à l'idée des orbitons en remarquant la suppression rapide de ces derniers dans le LaMnO_3 dopé au strontium. Selon eux, l'ajout d'ions Mn^{4+} a pour effet d'éliminer des centres permettant à une onde orbitale de se propager, ce qui rend la création d'orbitons plus difficile. Un fait étonnant qu'il est important de mentionner est que les pics Raman associés aux orbitons se répètent à un intervalle d'énergie qui correspond à $3 \times \text{JT}$ et même $4 \times \text{JT}$ [30, 31, 37, 32]. De plus, comme le pic le plus intense du spectre des ondes orbitales du premier ordre correspond pratiquement au double de 650 cm^{-1} , il est difficile de ne pas relier le mode Jahn Teller avec la théorie des orbitons. Dernièrement, en comparant le spectre Raman du $\text{EuMn}^{16}\text{O}_3$ avec celui du $\text{EuMn}^{18}\text{O}_3$, Iliev et al. [31] ont finalement montré que le mode JT ainsi que tous les pics associés aux excitations orbitales sont purement phononiques. En fait, si les orbitons avaient été purement électroniques, le changement isotopique des atomes d'oxygène n'aurait pas eu d'effet sur l'énergie des pics respectifs. Au contraire, si il y avait eu un couplage orbiton-phonon, comme le présumait Brink et al. [38], l'énergie des ondes orbitales aurait diminuée d'environ 1,5 %. En réalité, l'énergie de tous les pics en question a diminué d'environ 5 %, alors que la théorie prévoyait 6 % pour la situation purement phononique. Ainsi, Iliev et al. [31] ont conclu que les spectres associés aux orbitons sont finalement des combinaisons de phonons provenant du bord de la zone de Brillouin.

2.3 Effet Raman

L'effet Raman est un processus du second ordre caractérisé par une interaction photon-matière dans lequel un photon subit une collision inélastique avec un cristal. Par exemple, un photon incident sur un cristal ionique a la possibilité d'être diffusé en créant ou en annihilant un phonon, ou encore en laissant le système inchangé. La particule de lumière qui résulte d'une diffusion Raman a une énergie plus petite dans le cas d'un processus Stokes et plus grande dans le cas d'un processus anti-Stokes que celle incidente (figure A.8); cette différence énergétique correspond à l'énergie de l'état du phonon excité ou annihilé. La diffusion Rayleigh, qui est un processus du premier ordre, résulte d'une différence énergétique nulle entre le photon incident et diffusé, laissant ainsi inchangé l'état vibratoire du cristal. Ce dernier processus est beaucoup plus probable que les deux autres et son amplitude est environ 10 000 fois plus intense.

Théorie classique

Du point de vue classique, une onde électromagnétique peut forcer les ions d'un cristal à se déplacer hors de leur position d'équilibre, introduisant ainsi des moments dipolaires électriques. La facilité avec laquelle un champ électrique $\epsilon(t)$ crée un dipôle $\mu_i(t)$ est définie par la polarisabilité α (équation 2.15). Or, il est possible que la polarisabilité change en fonction du déplacement $q_k(t)$ des ions, et c'est grâce à ce phénomène que l'effet Raman est possible. Ainsi, α peut être décomposée en série de Taylor jusqu'au second ordre (équation 2.17). Dans le cas d'une molécule diatomique, par exemple, les deux ions qui oscillent à une fréquence ω_k sont soumis à une onde électromagnétique de fréquence ω_p . Leur mouvement oscillatoire est alors perturbé par cette onde, ce qui induit le moment dipolaire donné par l'équation 2.18 :

$$\mu_i(t) = \alpha \epsilon(t) \quad (2.15)$$

$$= \left[\alpha^0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \bigg|_0 q_k(t) \right] \epsilon(t) \quad (2.16)$$

$$= \left[\alpha^0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \bigg|_0 q_0 \cos(\omega_k t) \right] \epsilon_0 \cos(\omega_p t) \quad (2.17)$$

$$= \alpha^0 \epsilon_0 \cos(\omega_p t) + \frac{1}{2} q_0 \epsilon_0 \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \bigg|_0 \{ \cos(\omega_p - \omega_k) \cdot t + \cos(\omega_p + \omega_k) \cdot t \} \quad (2.18)$$

À partir de cette équation, il est possible de décomposer le comportement temporel du moment dipolaire en trois mouvements oscillatoires distincts de fréquence $(\omega_p \pm \omega_k)$ et ω_p . Ces derniers correspondent aux fréquences des ondes électromagnétiques qui peuvent être réémises par la molécule lors d'une diffusion Raman et Rayleigh respectivement.

Théorie quantique

Du point de vue quantique, un état vibratoire quantifié d'un cristal peut être modifié à la suite de l'interaction de ce dernier avec un photon incident. Par exemple, un photon d'énergie $\hbar\omega_p$ qui frappe un cristal est absorbé par ce dernier en le faisant passer d'un état vibratoire $|n_k\rangle$ du mode normal k à un état $|l\rangle$, dit virtuel. Ensuite, dans un intervalle de temps très court, le cristal retombe dans un état vibratoire $|m_k\rangle$ d'énergie inférieure (anti-Stokes), supérieure (Stokes) ou égale (Rayleigh) à celui initial en émettant un photon d'énergie $\hbar\omega_d$ correspondant au processus. L'état intermédiaire est dit virtuel étant donné son temps de vie très court. Dans le cas d'un processus Stokes, l'absorption d'un photon incident permet au cristal d'ajouter un phonon, d'énergie $\hbar\omega_k$ et du mode normal k , aux mouvements vibratoires collectifs de ses ions. La figure A.8 schématise bien les transitions d'états par lesquelles passe le cristal lors du processus Raman. La théorie quantique décrivant la diffusion Raman est beaucoup plus compliquée que la théorie classique. Par contre, elle permet d'expliquer les intensités relatives des structures observées en spectroscopie. La section efficace correspondant au passage de l'état vibratoire initial $|n_k\rangle$ à l'état final $|m_k\rangle$ est présentée à l'équation 2.19 et découle d'un hamiltonien d'interaction lumière-matière H_{int} [39]. En réalité, l'absorption d'un photon par le cristal conduit à une probabilité non nulle d'exciter chacun des modes de vibration accessibles selon les règles de sélection associées à la structure du cristal. Dans l'équation 2.19, la polarisation de la lumière incidente et diffusée sont \hat{e}_p et \hat{e}_d respectivement. Ainsi, la section efficace devient très grande lorsque l'énergie du photon incident s'approche de celle qui sépare le niveau initial à celui d'un niveau virtuel. Pour cette raison, l'importance relative de l'intensité des phonons n'est pas la même d'une longueur d'onde excitatrice à une autre.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{e^4 \omega_p \omega_d^3}{\hbar^2 c^4} \left| \sum_l \left\{ \frac{\langle m_k | \mathbf{R} \cdot \hat{e}_d | l \rangle \langle l | \mathbf{R} \cdot \hat{e}_p | n_k \rangle}{\omega_{nl} + \omega_p + i\eta} + \frac{\langle m_k | \mathbf{R} \cdot \hat{e}_p | l \rangle \langle l | \mathbf{R} \cdot \hat{e}_d | n_k \rangle}{\omega_{nl} - \omega_p + i\eta} \right\} \right|^2 \quad (2.19)$$

où $\omega_{ln} = \omega_l - \omega_n$.

Règles de sélection

De plus, une onde électromagnétique polarisée dans une direction peut non seulement introduire des dipôles dans cette même direction, mais aussi dans les autres dépendamment de la structure du cristal. En fait, la polarisabilité est un tenseur dont ses éléments dépendent de la symétrie du cristal étudié. Ainsi, en spectroscopie Raman, il est possible de mettre en évidence ces règles de sélection en choisissant la polarisation et l'angle du faisceau incident par rapport aux axes cristallographiques et en faisant de même pour le faisceau diffusé par le cristal. Pour décrire les conditions expérimentales en rapport à cet aspect, la notation de Porto est souvent utilisée. Celle-ci présente quatre caractères dont le premier et le dernier donnent la direction de propagation de l'onde incidente et diffusée respectivement, alors que les deux autres caractères mis entre parenthèses présentent dans l'ordre l'axe de polarisation du faisceau incident et diffusé. Ainsi, pour ce qui est d'un manganite de structure hexagonale représenté par le groupe d'espace $P6_3cm$, les configurations ci-dessous donnent accès aux modes de vibration correspondant aux différentes représentations irréductibles, soit A_1 , E_1 et E_2 [16] :

$$y(zz)y \Rightarrow A_1$$

$$y(xz)y \Rightarrow E_1$$

$$z(xy)z \Rightarrow E_2$$

$$z(xx)z \Rightarrow A_1, E_2$$

Chapitre 3

Partie expérimentale

3.1 Croissance du ErMnO_3

Les deux échantillons de ErMnO_3 proviennent de notre collaborateur des États-Unis, Milko Iliev, du *Texas Center for Superconductivity, University of Houston, Houston, Texas*. La première étape de préparation est l'obtention du ErMnO_3 hexagonal sous forme polycristalline, en chauffant un mélange de Er_2O_3 (99.99%) et de MnO_2 (99.99%) pendant 24 h à 1120 °C dans une atmosphère d'oxygène. Le polycristal est ensuite placé dans une solution de $\text{PbF}_2/\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ pour être chauffé une seconde fois à 1250 °C pendant 48 h dans un environnement d'oxygène. Le mélange est finalement lentement refroidi jusqu'à 1000 °C. À cette étape, la solution est séparée de l'échantion cristallin par décantation. Cette méthode donne un cristal hexagonal d'assez bonne qualité.

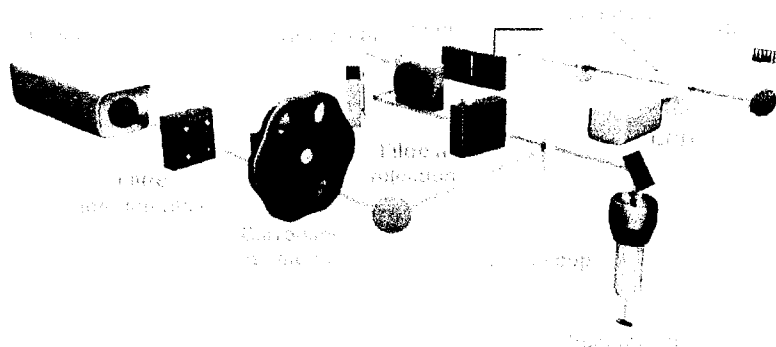
3.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est la méthode expérimentale de choix pour mener une étude détaillée des phonons d'un cristal. Ces modes de vibration sont riches en information puisqu'ils sont non seulement liés à la structure de l'échantillon, mais aussi à ses propriétés physiques. C'est pourquoi trois spectromètres Raman de haute résolution sont mis à contribution pour effectuer l'étude phononique des manganites. Chacun de ces montages est doté de plusieurs sources laser d'énergie différente, ce qui facilite l'identification de certains modes et permet l'observation de phénomènes de résonance. Finalement, le fait de tirer avantage de la diversité de ces appareils, ainsi que de leur haut niveau de per-

formance, ajoute de la valeur à ce projet dont les mesures sont d'une qualité supérieure à celles présentées dans la littérature pour le $HoMnO_3$ et le $YMnO_3$ de structure hexagonale [12, 16].

Micro Raman

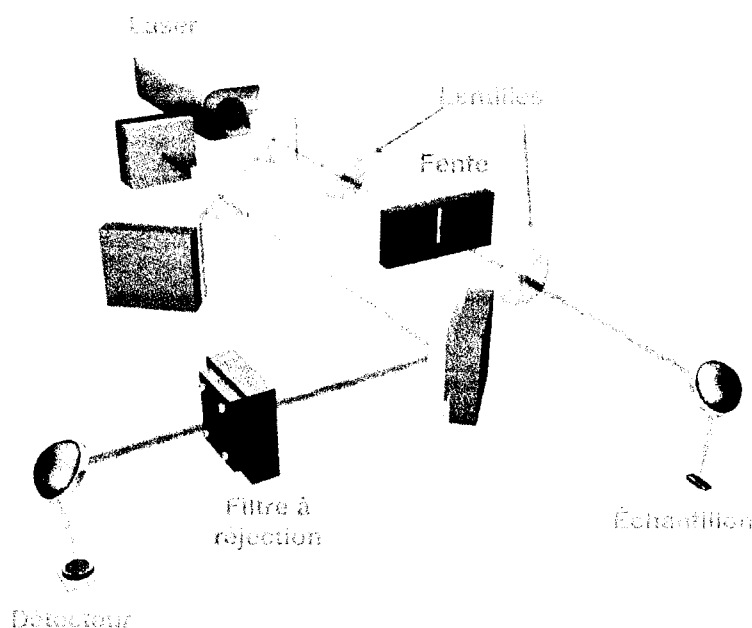
L'observation de l'effet Raman peut s'effectuer par l'intermédiaire d'un objectif. Cela permet une meilleure focalisation du faisceau laser sur l'échantillon par rapport à un spectromètre Raman conventionnel, ce qui apporte plusieurs avantages au système. Par exemple, le faisceau focalisé sur une petite région du cristal permet d'obtenir des spectres de grande qualité malgré une surface irrégulière ou encore d'isoler une zone monocristalline d'un échantillon polycristalin. En fait, le microscope Raman permet une étude très locale des phonons en plus d'augmenter la densité d'excitation sur l'échantillon. Le Micro Raman utilisé dans le cadre de cette étude est un LABRAM 800HR - Jobin Yvon. Ce dernier est équipé d'un laser He-Ne (632.8 nm) de 20 mW et d'un laser Ar^+ (514.5 nm) supplémentaire ajouté par le laboratoire. Le montage interne de cet appareil ainsi que le trajet optique sont présentés à la figure ci-dessous. Tout d'abord, la lumière polarisée quitte le laser pour aller vers un filtre interférentiel qui élimine les raies plasmas indésirables. Par contre, ces raies peuvent être intéressantes pour calibrer le système. Ensuite, la lumière passe par un carrousel contenant des filtres de différentes densités optiques qui permettent d'atténuer son intensité. Par la suite, le faisceau est dirigé vers un microscope pour être focalisé sur l'échantillon. Il y a plusieurs objectifs disponibles permettant des grossissements de 10X, 50X et même 100X qui focalisent la lumière en un point ayant un diamètre d'environ 15.3, 3.1 et 1.5 μm respectivement. Le tableau B.10 fournit l'intensité lumineuse en fonction de l'atténuateur et de l'objectif pour la raie de 632.8 nm. Pour cette étude, l'objectif 10X est utilisé pour choisir la zone d'intérêt du cristal à l'aide d'une caméra placée au dessus du microscope. Enfin, l'objectif 50X est utilisé pour effectuer les mesures Raman. Puisque l'intensité sur l'échantillon devient très élevé avec cet objectif, la puissance du laser ne doit pas dépasser 10 mW. Cela permet d'éviter un réchauffement local du cristal qui pourrait provoquer une dégradation structurale telle que la production d'oxyde de manganèse [40, 41].



Ensuite, l'échantillon excité par le laser réémet de la lumière provenant des diffusions Raman et Rayleigh dont une partie est redirigée dans le système optique par l'intermédiaire du microscope. Ces photons arrivent alors sur un filtre à réjection qui ne laisse passer que la lumière Raman, car la raie Rayleigh, trop intense, pourrait endommager les détecteurs. Une fois filtrée, la lumière passe par un analyseur ajustable afin de sélectionner la polarisation des photons qui seront mesurés. Cette étape permet d'appliquer les règles de sélection liées à la symétrie du cristal. Ensuite, la lumière entre dans un spectromètre par une fente de largeur ajustable et se dirige vers une première lentille de distance focale de 800 mm. Celle-ci est utilisée pour collimer le faisceau avant son arrivée sur un réseau de 900 t/mm. Ce dernier permet de séparer spatialement les photons d'énergie différente contenus dans le faisceau. De plus, le réseau est monté sur un moteur rotatif afin de rediriger différentes plages énergétiques de la lumière vers une seconde lentille qui focalise finalement le signal sur une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. Cette caméra contient 2000×800 pixels d'une taille de $15 \mu\text{m}^2$ et offre une résolution d'environ 0.5 cm^{-1} pour une ouverture de fente de $100 \mu\text{m}$ et une raie excitatrice de 632.8 nm.

Interférométrie Raman

Il est aussi possible d'obtenir le processus Raman avec un laser qui émet dans l'infrarouge. Par contre, les systèmes Raman qui utilisent ce type de raie excitatrice sont plutôt rares. Dans le cas présent, le spectromètre Raman RFS100 doté d'un laser Nd :YAG (1064.5 nm) de 500 mW est utilisé pour l'étude de $ErMnO_3$. Ce système ainsi que le trajet optique sont présentés à la figure ci-dessous. Tout d'abord, la lumière polarisée quitte le laser pour traverser une première lame séparatrice et ensuite se rendre vers l'échantillon en passant par un système de lentilles et une fente ajustable. Le faisceau est focalisé sur le cristal en un point d'environ 1 mm de diamètre par un miroir parabolique. Par la suite, une partie des diffusions Raman et Rayleigh qui en résulte est redirigée dans le système par l'intermédiaire de ce même miroir. Ainsi, la lumière passe par le chemin inverse de la raie excitatrice. Ensuite, la première lame séparatrice transfère le faisceau vers un interféromètre de Michelson avant d'arriver sur un filtre à réjection. Finalement, l'interférence de la diffusion Raman est acheminée vers un détecteur fait de germanium et refroidi à l'azote liquide.



Ce détecteur enregistre l'intensité de la lumière en fonction du déplacement d'un des deux miroirs de l'interféromètre. De plus, une transformée de Fourier de l'interférogramme est effectuée pour finalement donner le spectre Raman avec une résolution d'environ 1 cm^{-1} . L'avantage de ce système par rapport à un autre qui utilise un réseau et une caméra CCD est que l'interféromètre de Michelson permet d'obtenir, en une seule mesure, une largeur spectrale de -5000 à 18000 cm^{-1} . Par contre, l'inconvénient est que la raie excitatrice de basse énergie peut provoquer de la luminescence dans l'intervalle énergétique des phonons. Cela peut être un problème si on s'intéresse seulement aux phonons du cristal, comme c'est le cas pour le ErMnO_3 (graphique C.8).

Macro Raman

Pour ce qui est du Macro Raman, ce système est comparable à celui du Micro Raman en ce qui concerne le traitement optique en général. Il possède en plus un système à deux réseaux et un trajet optique plus long permettant d'atteindre une très haute résolution ($\approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$). Pour cette raison, il n'y a pas de schéma pour ce système. Le Macro Raman est doté d'un laser à argon (514.5 et 488 nm) pour effectuer les mesures. Dans ce cas, c'est une simple lentille qui focalise la raie excitatrice sur l'échantillon et non un microscope, donnant ainsi une taille d'environ 1 mm de diamètre au point focal, d'où le terme *macro*. De plus, le faisceau incident arrive avec un angle d'environ 45° à la surface du cristal, contrairement aux deux autres systèmes. Finalement, l'énergie des photons diffusés est séparée par un réseau de 1200 t/mm et le signal est récolté par une caméra CCD refroidi à l'azote liquide qui contient 1024×256 pixels d'une taille de $26 \times 26 \mu\text{m}$.

3.3 Contrôle de la température

Les trois systèmes Raman sont également conçus pour effectuer des mesures à basse température. En fait, ils possèdent chacun leur cryostat dans lequel l'échantillon est collé sur un support avec de la peinture d'argent. De plus, le cryostat du Micro et du Fourier Raman possède une entrée pour une ligne à transfert. Celle-ci permet de faire passer de l'hélium liquide dans des capillaires enroulés autour du porte-échantillon afin de le refroidir. Pour ce qui est du Macro Raman, le cryostat est connecté à un réfrigérateur à cycle fermé qui est beaucoup plus économique et facile d'utilisation. Ce dernier comprime le gaz d'hélium jusqu'à ce qu'il devienne liquide. Ensuite, le compresseur laisse l'hélium s'évaporer vers le porte-échantillon pour le refroidir. Avec un circuit fermé, le gaz re-

tourne dans le compresseur et le cycle recommence. Finalement, pour les trois systèmes la température est stabilisée à la valeur désirée avec un contrôleur PID (*Proportional - Integrated - Derivative control*) de type LakeShore. Ainsi, la plage de températures accessibles se situe entre 4.2 et 300 K.

Chapitre 4

Résultats et discussion

Ce chapitre est divisé en cinq sections principales. La première est consacrée à la comparaison de la dynamique structurale du $NdMnO_3$ (orthorhombique) et du $ErMnO_3$ (hexagonale) en identifiant le mouvement ionique de leurs phonons. Les deux sections qui suivent traitent des règles de sélection associées aux phonons du $ErMnO_3$ ainsi que de la résonance du mode $A_1(1)$. Ensuite, la quatrième partie se concentre sur la transition de phase magnétique du manganite hexagonal qui affecte certains phonons à la température de Néel. Finalement, la dernière section discute de la possibilité que des impuretés soient à l'origine du mode Jahn Teller, ainsi que des pics Raman à plus hautes énergies chez les deux types de manganite.

4.1 Comparaison des deux types de manganite

Le graphique C.4 présente des spectres Raman à basse température du $NdMnO_3$ et du $ErMnO_3$, respectivement de structure orthorhombique et hexagonale. La première observation qui peut être faite est qu'ils présentent un patron phononique différent, autant au niveau de leur énergie que de leur symétrie. Cet aspect met en évidence le fait que ces deux manganites n'ont pas la même structure cristalline. Par contre, l'élément qu'ont en commun les deux types de manganites est la présence du mode Jahn Teller ($\approx 650 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que de son double (graphique C.21). Cet aspect étonnant sera discuté plus loin dans l'analyse.

Phonons du $NdMnO_3$ (structure orthorhombique)

Dans le cas du $NdMnO_3$, la théorie prédit 24 phonons actifs en Raman [13], dont 4 de symétrie A_g et 3 de symétrie B_{3g} sont présents dans le graphique C.4 et compilés dans le tableau B.1. Le mouvement ionique théorique associé à ces phonons est présenté à la figure A.9. Les deux modes les plus intenses, soit $B_{3g}(1)$ ($602 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$) et $A_g(1)$ ($495 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$), impliquent la déformation en phase des octaèdres dus respectivement au mouvement en phase et en anti-phase des ions d'oxygène $O2$ dans le plan xy . Ensuite, les modes $A_g(3)$ ($467 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$) et $B_{3g}(3)$ ($450 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$) correspondent au fléchissement en anti-phase des octaèdres le long de l'axe x et y respectivement. Le mode $A_g(4)$ ($334 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$), le dernier à n'impliquer que les ions d'oxygène, est associé au mouvement de rotation en anti-phase des octaèdres par rapport à l'axe y . Finalement, les modes $A_g(7)$ ($246 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$) et $B_{3g}(7)$ ($314 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$) impliquent des mouvements vibratoires à la fois des ions de terre rare et d'oxygène $O1$ dans le plan xy . Le spectre Raman du $NdMnO_3$ présenté ici n'est qu'un exemple de mesure ; la littérature [14] expose des études beaucoup plus détaillées des phonons chez les manganites de structure orthorhombique.

Phonons du $ErMnO_3$ (structure hexagonale)

Dans le cas du $ErMnO_3$, des spectres Raman à basse température sans et avec analyseur sont présentés aux graphiques C.4 et C.5 respectivement. L'analyse théorique prédit pour ce cristal, dans l'état ferroélectrique, 38 phonons actifs en Raman [16, 12], dont 6 de symétrie A_1 et 7 de symétrie E_2 sont présents dans les graphiques mentionnés. Les tableaux B.3 et B.4 regroupent les résultats provenant des trois systèmes Raman pour différentes longueurs d'onde excitatrices à basse et haute températures. Ces résultats justifient l'utilisation de différents systèmes Raman, puisque certains phonons ne sont pas observés avec tous les montages (graphique C.7). De plus, l'énergie des modes peut légèrement différer d'un système à un autre. Puisque seules les valeurs théoriques de l'énergie des phonons du $YMnO_3$ et du $HoMnO_3$ existent [16, 12], celles-ci sont utilisées pour effectuer l'identification des phonons mesurés avec le $ErMnO_3$. Le tableau B.5 regroupe l'énergie théorique et expérimentale des phonons du $(Y, Ho)MnO_3$, ainsi que les résultats du $ErMnO_3$ à 300 K. En général, l'écart énergétique des phonons de ces trois composés est plutôt faible. Il est aussi important de mentionner que l'identification des phonons a été davantage facilitée avec le Micro Raman (632,8 nm), puisque ce dernier permet l'ajout d'analyseurs afin de vérifier les règles de sélection pour chaque mode de

vibration. Dans l'analyse, les modes suivis de l'indice * signifie que leur mouvement ionique est représenté à la figure A.10.

Pour commencer, le graphique C.4 associé au $ErMnO_3$ est le résultat de la combinaison de trois spectres qui se chevauchent pris avec le Macro Raman (514,5 nm). Pour cette raison, l'intensité relative des phonons entre ces spectres, séparés par des traits gris, ne représente pas la réalité. Par contre, le Macro Raman permet la détection de la plupart des phonons observés avec les autres systèmes (graphique C.7). Premièrement, le mode $A_1(1)^*$ ($692 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$), le plus haut en énergie, est associé au déplacement en anti-phase des ions d'oxygène $O1$ et $O2$ le long de l'axe z . Ensuite, le mode $A_1(2)^*$ ($473 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) correspond au déplacement de ces mêmes ions en anti-phase avec celui des ions de manganèse dans le plan xy . Contrairement aux ions de manganèse du cristal orthorhombique, ceux des manganites de structure hexagonale ne sont pas des centres d'inversion et peuvent ainsi être impliqués dans le processus Raman. Le mode $E_2(2)$ ($449 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$), plus difficile à représenter, est décrit comme étant le déplacement des ions d'oxygène $O1$ et de manganèse en anti-phase avec celui des ions d'oxygène $O4$ dans le plan xy . Le mode $A_1(3)^*$ ($434 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) est associé au mouvement des ions de manganèse en anti-phase avec celui des ions d'oxygène $O3$ et $O4$ le long de l'axe z . Ensuite, le mode $A_1(4)$ ($312 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) correspond au déplacement des ions de manganèse et d'oxygène $O3$ le long de l'axe x et z respectivement. Le mode $E_2(4)$ ($305 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) est associé au mouvement des ions d'oxygènes $O4$ dans le plan xy et des ions $O1$ et $O2$ en phase le long de l'axe z . Le mode $A_1(5)^*$ ($272 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) correspond au déplacement des ions de terre rare en anti-phase avec celui des ions de manganèse le long de l'axe z . Ensuite, le mode $E_2(5)^*$ ($248 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$) est représenté comme étant le mouvement des ions de manganèse en anti-phase avec celui des ions d'oxygène $O3$ et $O4$ dans le plan xy . Les modes $E_2(6)$ ($164 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) et $E_2(7)$ ($145 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) sont respectivement associés au mouvement des ions de terre rare $R1$ en anti-phase et en phase avec les ions de terre rare $R2$ dans le plan xy . Finalement, le mode $A_1(6)^*$ ($128 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) correspond au déplacement des ions de terre rare $R1$ et $R2$ en anti-phase le long de l'axe z .

Dans le graphique C.5, il y a deux autres phonons qui sont détectés seulement avec le Micro Raman (632,8 nm), ce qui rend difficile leur identification à cause du manque de comparaison avec les autres systèmes et de leur faible résolution. Par contre, en effectuant la comparaison des énergies théoriques et expérimentales du $YMnO_3$ et du $HoMnO_3$,

le mode $E_2(1)$ ($597 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) correspond au déplacement des ions d'oxygène $O2$ et $O3$ dans le plan xy , alors que $E_2(3)$ ($347 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) est associé au déplacement de toute la cage d'oxygène en anti-phase avec l'ion de manganèse dans le plan xy .

Il est aussi intéressant de comparer l'énergie des phonons du $ErMnO_3$ avec celle des phonons du $Y MnO_3$ et du $Ho MnO_3$. En général, le tableau B.5 montre que cette énergie varie peu d'un manganite à un autre lorsque les ions de terre rare ne sont pas impliqués dans le mode. Par exemple, le mode $A_1(6) : [z(R)]$ est beaucoup plus énergétique pour le $Y MnO_3$ que pour le $ErMnO_3$ parce que l'yttrium a une masse plus petite que celle de l'erbium. Par contre, cela n'est pas toujours vrai puisque la masse de l'ion en mouvement n'est pas le seul élément déterminant de l'énergie d'un mode. En effet, les paramètres cristallins et la polarisabilité de l'ion de terre rare, par exemple, doivent aussi être pris en considération. Cela explique pourquoi le mode $E_2(6) : [x, y(R)]$ a une énergie équivalente pour les trois manganites. Finalement, pour un mode qui implique deux ions différents, le mouvement ionique est dominé par la plus petite masse. Cela explique aussi pourquoi le mode $A_1(6) : [+z(R) - z(Mn)]$ possède une énergie semblable pour les trois manganites.

4.2 Règles de sélection

En spectroscopie Raman, la polarisation de l'onde électromagnétique incidente et diffusée, par rapport aux axes cristallographiques de l'échantillon, permet de mettre en évidence les règles de sélection. Pour ce qui est de l'échantillon de $ErMnO_3$, la grande surface correspond au plan xy (ab), perpendiculaire à l'axe z (c). Puisque ce dernier est trop mince pour que l'onde incidente se propage perpendiculairement à l'axe z , le Micro Raman (632,8 nm) permet seulement deux configurations : soit $z(xx)z$ (polarisation parallèle) et $z(xy)z$ (polarisation croisée). Ainsi, le graphique C.5 présente deux spectres Raman du $ErMnO_3$ pour ces configurations. La polarisation parallèle permet de mesurer les deux groupes de modes de vibration A_1 et E_2 , alors que la polarisation croisée permet de mesurer seulement le groupe E_2 [16]. Cela permet d'éliminer plusieurs possibilités dans l'association des phonons mesurés aux énergies théoriques. De plus, la disparition quasi complète des modes A_1 dans la configuration de polarisation croisée signifie à la fois que le cristal est monocristallin et que l'alignement est bien exécuté. Le seul mode qui persiste avec cette configuration est $A_1(1)$. En fait, ce phonon est difficile à éliminer complètement à cause de sa résonance avec la longueur d'onde du laser (section suivante). Finalement,

il est important de mentionner que le mode Jahn Teller ($\approx 642 \text{ cm}^{-1}$) est présent dans les deux configurations. En se référant aux calculs d'Iliev et al., pour le $HoMnO_3$ [12], il serait tentant d'attribuer ce signal au mode de symétrie E_2 ($\approx 649 \text{ cm}^{-1}$) impliquant le mouvement des ions $O3$ et $O4$ dans le plan ab . Par contre, il est aussi possible que ce pic provienne d'impuretés. Alors, le signal à $\approx 642 \text{ cm}^{-1}$ pour le $ErMnO_3$ conservera son appellation initiale (mode Jahn Teller) pour le reste de l'analyse. L'origine hypothétique de ce mode, qui ne serait présent que chez les manganites orthorhombiques, sera discutée plus loin dans l'analyse.

4.3 Résonance

Dans la théorie quantique de l'effet Raman, il a été mentionné que le taux de passage d'un état vibratoire initial $|n_k\rangle$ à un état final $|m_k\rangle$ dépend fortement de l'énergie du photon incident sur le cristal (équation 2.19). Ce phénomène est observable en comparant l'intensité relative des phonons du $ErMnO_3$ et les spectres Raman pour trois différentes longueurs d'onde excitatrices (graphique C.6) : 632.8 nm (1.96 eV), 514.5 nm (2.41 eV) et 1064.5 nm (1.16 eV). Les appareils utilisés sont le Micro et le Fourier Raman, puisque leur spectre couvre entièrement l'intervalle d'énergie comprenant les phonons du cristal. Alors, le spectre Raman (graphique C.6) pris avec un photon incident de 632.8 nm (1.96 eV) montre que le mode $A_1(1)$ domine fortement les autres en intensité. Dans ce cas, on peut même dire que ce dernier est en résonance. En augmentant l'énergie de l'onde incidente à 514.5 nm (2.41 eV), l'intensité du mode $A_1(1)$ perd de son importance relative, mais demeure le plus intense. Par contre, en diminuant l'énergie du photon à 1064.5 nm (1.16 eV), c'est le mode $E_2(5)$ qui est maintenant le plus intense.

L'importance en intensité du mode $A_1(1)$ en fonction de la raie excitatrice s'explique par le fait qu'il y a une première transition électronique $d-d$ dans l'ion de manganèse des manganites hexagonaux à $\approx 1.7 \text{ eV}$ [42,11]. En fait, cette transition correspond au passage d'un électron de l'orbitale xy ($x^2 - y^2$) à l'orbitale $3z^2 - r^2$ d'énergie supérieure [42,11] (figure A.6). L'occupation de l'orbitale $3z^2 - r^2$ par un électron engendrerait une répulsion coulombienne qui éloignerait les ions d'oxygène $O1$ et $O2$ de l'ion de manganèse. Ainsi, lorsque l'énergie d'une onde excitatrice approche cette énergie de transition, le taux d'excitation du mode $A_1(1)$ est très grand. Pour cette raison, l'intensité du mode $A_1(1)$ domine largement le spectre pour une raie excitatrice de 632.8 nm (1.96 eV), ce qui

n'est pas le cas pour une énergie plus grande, 514.5 nm (2.41 eV), ou plus petite, 1064.5 nm (1.16 eV). Le phénomène de résonance du mode $A_1(1)$ a déjà été mentionné avec le $YMnO_3$ [16] et le $HoMnO_3$ [12] sans toutefois avoir été mis en évidence avec différentes longueurs d'onde, comme il a été fait ici. C'est que le laboratoire est l'un des rares à utiliser l'infrarouge comme raie excitatrice dans le processus Raman.

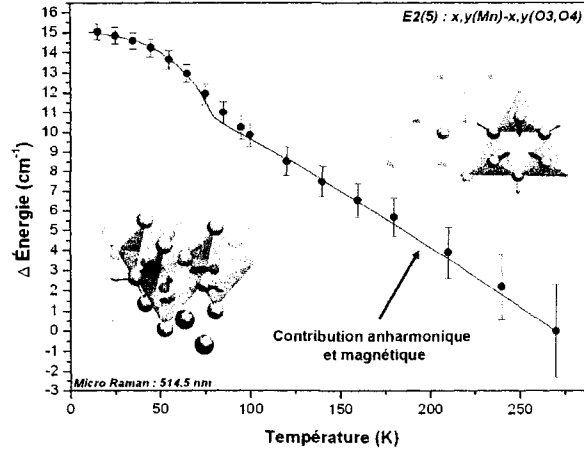
4.4 Phonons du $ErMnO_3$ vs la température

Comme il a été dit plus tôt, les structures ionique et électronique du $ErMnO_3$ évoluent avec la température. Cette évolution physique du cristal peut être observée par l'intermédiaire de l'énergie des phonons si les forces de rappel interioniques y sont affectées. Ainsi, étant donné que chaque mode de vibration du cristal implique le mouvement d'ions différents, dans des directions différentes, il faut s'attendre à ce que certains phonons soient plus affectés que d'autres par le changement de température. Le graphique C.9 présente la variation totale de l'énergie de chaque phonon entre 20 et 220 K, où le mode $E_2(5)$ est celui qui a le plus grand déplacement énergétique, soit d'environ 11 cm^{-1} . Ce changement en énergie pour les autres modes ne dépasse pas 4 cm^{-1} . Ensuite, les graphiques C.10 à C.20 présentent la dépendance en température de l'énergie de ces phonons. On peut y remarquer que l'énergie des modes $A_1(1,3,5,6)$ et $E_2(6,7)$ présente une dépendance standard en température et correspond bien, pour la plupart, au comportement anharmonique phonon-phonon [28]. Cela n'est cependant pas le cas pour les phonons impliquant le mouvement des ions de manganèse ou d'oxygène dans le plan xy . Parmi eux, les modes $A_1(2)$ et $E_2(4,5)$ subissent une déviation importante avec un durcissement soudain à la transition magnétique, soit à $\approx 80 \text{ K}$, alors que le mode $E_2(2)$ garde la même énergie pour toute la plage de température. Le point d'inflexion du mode $E_2(5)$ a aussi été observé en Raman avec le $HoMnO_3$ [12], le $YMnO_3$ [43] et le $YbMnO_3$ [44], alors que des anomalies comparables ont été constatées pour des phonons excités en infrarouge ($E \perp c$) avec le $LuMnO_3$ [11]. L'étude Raman du $YMnO_3$ de la référence [43] montre que les modes $A_1(1,6)$ et $E_2(7)$ subissent un durcissement, ce qui n'a pas été observé avec le $ErMnO_3$. De plus, il n'a pas été possible d'observer la transition ferromagnétique des ions de terre rare, qui s'effectue à environ 6 K, puisque les systèmes expérimentaux utilisés ne permettent pas de descendre davantage la température. De plus, les phonons impliquant ces ions sont difficiles à mesurer, car étant de faible énergie, ils sont en partie masqués par le filtre à réjection.

Couplage spin-phonon

Le comportement en température des modes $A_1(2)$ et $E_2(4,5)$ semble être grandement influencé par l'apparition de l'ordre magnétique des ions de manganèse. Par contre, ce qui laisse croire que le durcissement de leur énergie sous T_N est le résultat d'un couplage spin-phonon et non celui de la contraction thermique du plan ab [18, 21], c'est que les modes $E_2(6,7)$, n'impliquant que le mouvement des ions de terre rare dans ce même plan, ne présentent pas d'anomalie à la transition magnétique. Alors, le durcissement des modes $A_1(2)$ et $E_2(4,5)$ serait comparable au ramollissement des modes $A_g(1,3)$ et $B_{2g}(1)$ du $(La, Pr, Sm) MnO_3$ orthorhombique à la transition ferromagnétique qui s'effectue dans le même plan que celui du mouvement ionique de ces modes [27, 29]. Pour ce qui est du $ErMnO_3$, la frustration de spin amène un changement dans l'énergie d'échange entre les ions, ce qui augmente la constante d'élasticité effective $\Delta k \propto \langle S_i \cdot S_j \rangle (T) \propto \Delta \omega^2$ pour les phonons correspondants [11]. Le mode $E_2(5)$ est celui qui subit la plus grande déviation énergétique à la transition magnétique, soit $\Delta E(15K) \approx 4 \text{ cm}^{-1}$. Cette grande variation énergétique est probablement due au fait que ce phonon engendre une déformation angulaire des liens $Mn - (O3, O4) - Mn$ dont les orbitales $2p$ des ions d'oxygène sont fortement hybridées avec celles $3d$ (xy et $x^2 - y^2$) des ions de manganèse [12, 11]. Cet effet est moins intense, mais toutefois présent, pour le mode $A_1(2)$ avec un durcissement $\Delta E(10K) \approx 1.5 \text{ cm}^{-1}$. Dans ce cas, le phonon implique une déformation angulaire des liens $Mn - (O1, O2) - Mn$ qui a un impact moins grand sur l'orientation des spins des ions de manganèse dans le plan magnétique. Finalement, pour les mêmes raisons, le mode $E_2(4)$ n'impliquant que le mouvement des ions d'oxygène $O1$, $O2$ et $O4$, subit aussi l'influence de la frustration de spin avec un durcissement $\Delta E(10K) \approx 1.5 \text{ cm}^{-1}$.

Le graphique ci-dessus présente un lissage théorique des données expérimentales du mode $E_2(5)$ en fonction de la température. Pour représenter fidèlement cette dépendance en température, il a fallu considérer le couplage spin-phonon de l'équation 2.11 en plus de l'interaction anharmonique phonon-phonon. Pour cela, la valeur d'aimantation M du $ErMnO_3$, qui contribue au couplage magnétique, a été prise des résultats expérimentaux présents dans la littérature [18] (graphique C.3). Ainsi, le paramètre ajustable qui décrit la modulation de l'intégrale d'échange par le réseau donne $\nabla_{O_3, O_4}^2 J_{x,y} \approx 4 \text{ mRy}/\text{\AA}$. Dans le cas du $NdMnO_3$ orthorhombique, ce paramètre est environ quatre fois plus grand et engendre un déplacement énergétique de 8 cm^{-1} [27]. Cela signifie que le couplage spin-phonon est plus important chez le manganite orthorhombique que chez celui hexagonal,



puisque son ordre ferromagnétique engendre une interaction d'échange plus grande. Enfin, malgré la simplicité du modèle théorique du couplage spin-phonon, ce dernier parvient tout de même à bien décrire le durcissement et le ramollissement énergétique des phonons chez les manganites de structure hexagonale et orthorhombique respectivement.

4.5 Mode Jahn Teller et orbitons

La partie discussion de ce mémoire a débuté par la comparaison du spectre Raman du $NdMnO_3$ de structure orthorhombique avec celui du $ErMnO_3$ de structure hexagonale. La première remarque a été que le mode JT ($\approx 650 \text{ cm}^{-1}$) est présent pour les deux types de cristal (graphique C.4). De plus, le double de ce mode est présent avec une intensité qui lui est grandement supérieure chez les deux types de manganite (graphique C.21) [30,31]. Cette dernière observation avec le $ErMnO_3$ est troublante, puisque, selon la littérature, ce pic de haute énergie est souvent associé à des excitations orbitales pour les manganites de structure orthorhombique seulement [30, 35]. Étant donné la polémique entourant les orbitons, l'analyse qui suit a été effectuée avec une grande prudence et sous toutes réserves. En fait, l'objectif de cette discussion est de soulever une hypothèse additionnelle tant qu'à la nature des pics associés aux orbitons.

Mode Jahn Teller

Dans le graphique C.4, le mystérieux mode Jahn Teller est aussi présent chez le manganite de structure hexagonale ($\approx 642 \text{ cm}^{-1}$). L'origine de ce signal pourrait très bien

être différente chez les deux types de manganite, puisque dans le cas du $ErMnO_3$ il est possible de l'associer à un mode théorique de symétrie E_2 [12] du cristal hexagonal. Malheureusement, les conditions expérimentales liées à l'épaisseur de l'échantillon de $ErMnO_3$ ne permettent pas de vérifier si ce phonon viole les règles de sélection comme c'est le cas pour les manganites orthorhombiques [13, 14, 31, 30, 32]. Par contre, il y a des raisons de penser que ce pic Raman proviendrait d'une origine commune aux deux types de manganites. En fait, pour le $NdMnO_3$ et le $ErMnO_3$ (graphique C.4), l'intensité et la largeur du mode JT de faible résolution sont équivalentes. Ensuite, contrairement au manganite orthorhombique, la structure du manganite hexagonal ne comporte pas de désordre engendré par des distortions Jahn Teller incohérentes. Ce mode ne reflèterait donc pas une densité d'états partielle de phonon (PDOS).

Ensuite, il est possible que le mode JT provienne d'impuretés d'oxyde de manganèse présent dans les manganites, telles que le Mn_3O_4 , le Mn_2O_3 et le MnO_2 . Dans la littérature, ces oxydes sont bien connus pour avoir un signal important en Raman (graphique C.24) à une énergie qui se situe entre 630 et 669 cm^{-1} [40, 41, 45]. Par contre, comme il existe une grande variété d'oxyde de manganèse et qu'il est facile d'en détériorer la structure avec un laser pour former du Mn_3O_4 , l'étude Raman de ces composés est difficile à réaliser [40, 41]. Cela dit, le Mn_3O_4 , facilement oxydable, pourrait être responsable du mode JT chez les manganites. De plus, la littérature fait mention à quelques reprises de la présence de Mn_3O_4 dans les manganites de types hexagonaux [9, 46]. En fait, cette impureté qui devient ferrimagnétique en-dessous de 43 K [47] masquerait les transitions magnétiques des manganites de mauvaise qualité. Ensuite, même si cette impureté se trouve dans un échantillon sous forme de nanocristaux disposés de façon désordonnée, il serait quand même possible d'en détecter la présence en Raman. En effet, ce système est sensible à l'environnement local du cristal, contrairement à la diffraction des rayons X [48]. De plus, Jian Zuo et al. [49] ont montré que le mode à $\approx 650 \text{ cm}^{-1}$ du Mn_3O_4 (graphique C.23) diminue en énergie, en intensité et en résolution avec la taille du nanocristal. Cela pourrait expliquer la variabilité énergétique ainsi que la faible résolution du mode Jahn Teller chez les manganites. Finalement, cet oxyde de manganèse contient aussi un mode à $\approx 650 \text{ cm}^{-1}$ actif en infrarouge [41], ce qui expliquerait aussi les mesures effectués par GrAninger et al. [32] avec le $LaMnO_3$.

Orbitons

Dans la littérature, la théorie ainsi que les mesures expérimentales entourant les orbitons concernaient seulement les manganites de structure orthorhombique. Par contre, des études en Raman du $HoMnO_3$ [12] et du $YMnO_3$ [50] hexagonal montrent un pic, d'une intensité importante, au double de $\approx 650 \text{ cm}^{-1}$ sans toutefois détecter le mode JT. Dans les deux cas, les auteurs n'associent pas ce dernier à des ondes orbitales. De plus, Iliev et al. [12] détectent aussi d'autres pics de faible résolution à 874, 1080, 1117 ainsi qu'à 1368 cm^{-1} et les associent à des combinaisons de phonons de toute la zone de Brillouin. Dans le cas présent, les mesures en Raman du $ErMnO_3$ ont permis d'obtenir des spectres de meilleure résolution dans l'intervalle énergétique d'intérêt (800 à 1500 cm^{-1}). Le graphique C.21 compare les spectres du $PrMnO_3$ et du $SmMnO_3$ [30] de structure orthorhombique avec celui du $ErMnO_3$ de structure hexagonale. Pour ce dernier, la déconvolution des pics est présentée au graphique C.22. Ainsi, dans la configuration $z(xx)z$, le $ErMnO_3$ présente douze pics Raman, soit à 898, 972, 992, 1021, 1043, 1063, 1084, 1103, 1119, 1147, 1283 ($2 \times \text{JT}$) et finalement 1314 cm^{-1} . Le tableau B.7 présente ces données ainsi que leur association à des possibles combinaisons de phonon du point- Γ , comme il a déjà été fait pour des manganites de structure orthorhombique [30] (tableau B.2). Ainsi, les combinaisons de phonons du centre de la zone de Brillouin fonctionnent assez bien pour la plupart des pics. Par contre, puisque dans certains cas il y a plusieurs combinaisons possibles pour un seul pic, il ne serait pas raisonnable d'expliquer ces structures seulement avec cette hypothèse, d'autant plus que la participation des phonons hors du point- Γ n'est pas exclue [12]. Ensuite, pour les deux types de manganites, le signal le plus important de cet intervalle d'énergie est celui correspondant au double du mode JT qui est environ six fois plus intense que le mode JT. Cela ne devrait pas être le cas pour de simples combinaisons de phonons. Cette observation donne beaucoup de poids à l'idée que le mode Jahn Teller et son double aient une origine commune pour les deux types de manganite. Même si les structures près de $2 \times \text{JT}$ sont nombreuses et de faible résolution, il est tout de même possible de constater des similitudes entre les spectres du $(Pr, Sm)MnO_3$ et celui du $ErMnO_3$: (Er : 972, Pr : 960, Sm : 960), (Er : 992, Pr : 986, Sm : 989), (Er : 1043, Pr : 1040, Sm : 1050), (Er : 1119, Pr : 1123, Sm : 1116), (Er : 1147, Pr : 1152, Sm : 1133) et évidemment (Er : 1283, Pr : 1292, Sm : 1307) cm^{-1} . Étant donné que plus de la moitié des pics Raman du cristal hexagonal peuvent être plus ou moins associés à ceux du cristal orthorhombique, il est naturel de proposer qu'ils aient la même origine.

Ensuite, la présence d'impuretés d'oxyde de manganèse pourrait être une explication alternative à celle des multiphonons, puisqu'il n'est pas possible d'observer des orbitons dans le $ErMnO_3$. Effectivement, la considération que ces structures proviennent de nanocristaux de Mn_3O_4 (Mn_2O_3), par exemple, expliquerait à la fois le mode JT ainsi que son double et peut-être même les autres structures. En fait, le spectre Raman des oxydes de manganèse du graphique C.24 comporte plusieurs pics qui, une fois combinés au mode JT, peuvent être associés à quelques structures Raman du $ErMnO_3$, du $PrMnO_3$ et du $SmMnO_3$ (tableau B.8). La littérature présente l'effet que des impuretés d'oxyde de manganèse ont sur les modes Raman d'une matrice hexagonale. En fait, Han et al. [51] ont constaté que la présence de nanocristaux de Mn_3O_4 (Mn_2O_3) dans la matrice ajoute un nouveau pic Raman à 940 (974) cm^{-1} , pic qui n'est pas présent pour un monocristal d'oxyde de manganèse ni pour le substrat seul (graphique C.25). Les auteurs ont associé cette vibration à celle de la terminaison $Mn = O$ des impuretés, ce qui, selon eux, indiquerait la présence de groupes isolés de Mn_3O_4 (Mn_2O_3) dans la matrice. Il est possible qu'un phénomène comparable soit présent chez les deux types de manganite, ce qui engendrerait des structures Raman semblables.

Conclusion

Bien que les supraconducteurs occupent beaucoup de place dans la recherche d'aujourd'hui, il ne faut pas oublier que les manganites, découverts trente-neuf ans plus tard, sont aussi des matériaux prometteurs pour les technologies futures. Même s'il reste beaucoup de travail à faire pour comprendre les manganites, l'intérêt qui leur est accordé est justifié par leur grande richesse de propriétés physiques. En passant par les manganites orthorhombiques, qui permettent une magnétorésistance négative colossale, et par les manganites hexagonaux, qui sont multiferroïques, ces cristaux doivent leur différence de structure simplement à la taille ionique de leur terre rare.

Dans ce mémoire, cette différence de structure a été mise en évidence par l'étude comparative des phonons du $NdMnO_3$ (orthorhombique) et du $ErMnO_3$ (hexagonale). Ainsi, ces deux cristaux résultent de modes de vibration différents qui ont été identifiés grâce aux travaux d'Iliev et al. [12,16]. Avec le $ErMnO_3$, il a aussi été possible d'observer la résonance du mode impliquant l'éloignement des ions d'oxygène apicaux du manganèse avec la raie excitatrice de 632.8 nm (1.96 eV). Ce phénomène de résonance est étroitement lié à la première transition électronique $d-d$ dans l'ion de manganèse. En fait, l'occupation du dernier état électronique ($3z^2 - r^2$), à la suite de l'absorption du photon incident, provoquerait le mouvement ionique en question, d'où la résonance. Cette interprétation concorde bien avec le calcul du réseau dynamique d'Iliev et al., ainsi qu'avec nos connaissances sur l'occupation des niveaux électroniques de l'ion de manganèse. Ensuite, une étude Raman en température du cristal hexagonal a aussi permis d'observer l'effet de durcissement de certains phonons sous T_N . L'augmentation énergétique de ces modes serait due au fait qu'ils impliquent une déformation angulaire des liens $Mn - O - Mn$ dans le plan magnétique, ce qui déformerait aussi la frustration de spin fortement établie. De plus, il a été possible de décrire théoriquement ce comportement avec le modèle du couplage spin-phonon que Granado a utilisé pour expliquer le ramollissement de phonons

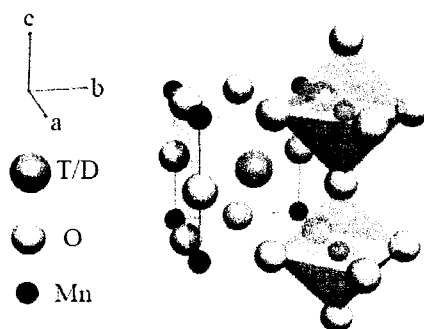
dans les manganites orthorhombiques. Ces phénomènes, respectifs aux manganites orthorhombiques et hexagonaux, auraient donc la même origine. En fait, un tel couplage entre l'ordre magnétique et le réseau pourrait expliquer en partie les propriétés multiferroïques du manganite hexagonal.

Cette étude a aussi permis l'observation du mode Jahn Teller, ainsi que de son double, chez le manganite hexagonal. Jusqu'à présent, ces derniers étaient exclusifs aux manganites orthorhombiques, puisqu'ils sont associés à la propagation d'onde orbitale qui ne peut se manifester chez les manganites hexagonaux. Par contre, la grande qualité de nos spectres dévoilent une étonnante ressemblance entre les structures Raman des deux types de manganites près du double de JT. De plus, ces cristaux ont une différence structurale trop importante pour générer des spectres de multiphonons aussi semblables. Les résultats expérimentaux de ce travail ne sont évidemment pas suffisants pour connaître l'origine exacte de ces pics Raman, mais il est possible que la présence d'impuretés d'oxyde de manganèse dans les deux types de manganite puisse être à l'origine de ces structures Raman. Cela réfuterait du même coup leur association à des orbitons chez les manganites orthorhombiques.

Somme toute, cette étude s'ajoute aux nombreuses autres portant sur les manganites de structure hexagonale. Par contre, la grande diversité des appareils utilisés, ainsi que leur grande qualité, ont permis d'accomplir une étude particulièrement détaillée des phonons du $ErMnO_3$. Dans un proche avenir, il serait intéressant de vérifier le comportement en champ magnétique des phonons couplés à la frustration de spin du réseau. De plus, avec un microscope à effet tunnel, il serait aussi pertinent d'étudier directement le changement structural du cristal que peut engendrer un champ magnétique externe. Finalement, l'objectif ultime de ces études est de mieux comprendre les phénomènes physiques qui donnent le caractère multiferroïque aux manganites hexagonaux. En fait, les scientifiques s'intéressent de plus en plus à la possibilité de contrôler les propriétés électriques (magnétiques) du cristal hexagonal avec un champ magnétique (électrique) externe, ce qui ouvrirait la voie à de nouveaux dispositifs électroniques ayant un vaste champ d'application.

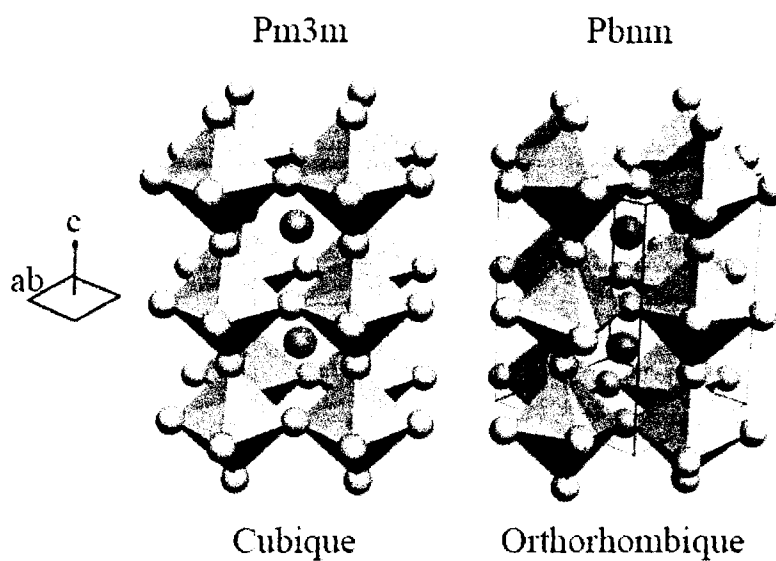
Annexe A

Figures



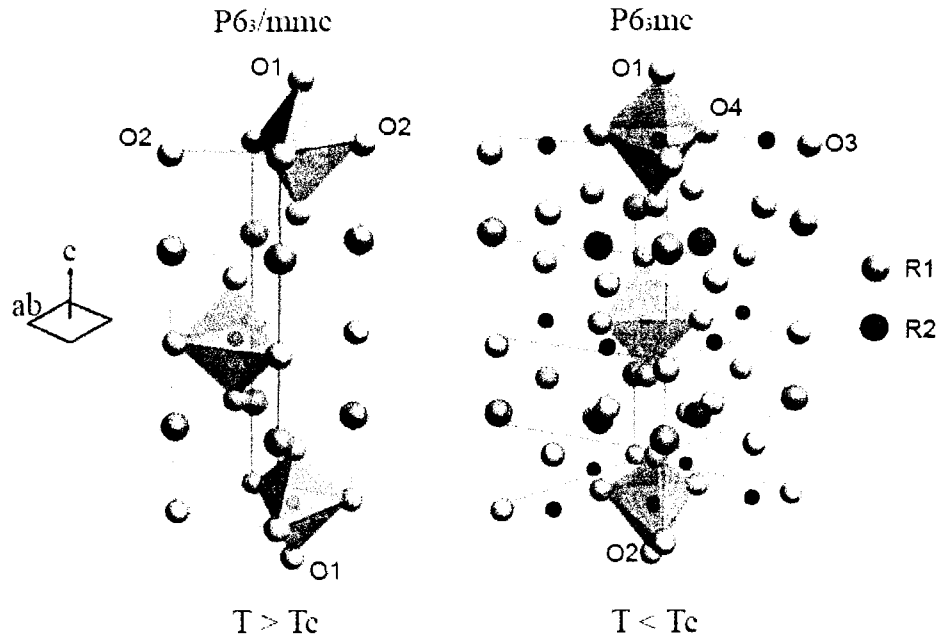
Représentation d'une structure idéale perovskite d'un manganite

FIGURE A.1: Cellule unité d'une structure perovskite



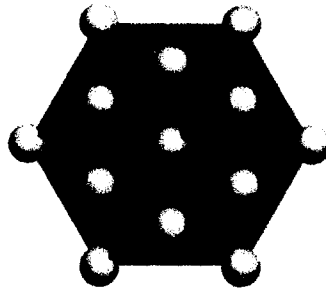
À gauche : Structure perovskite idéale.
À droite : Résultat du réarrangement des octaèdres.

FIGURE A.2: Cellule unité d'une structure orthorhombique



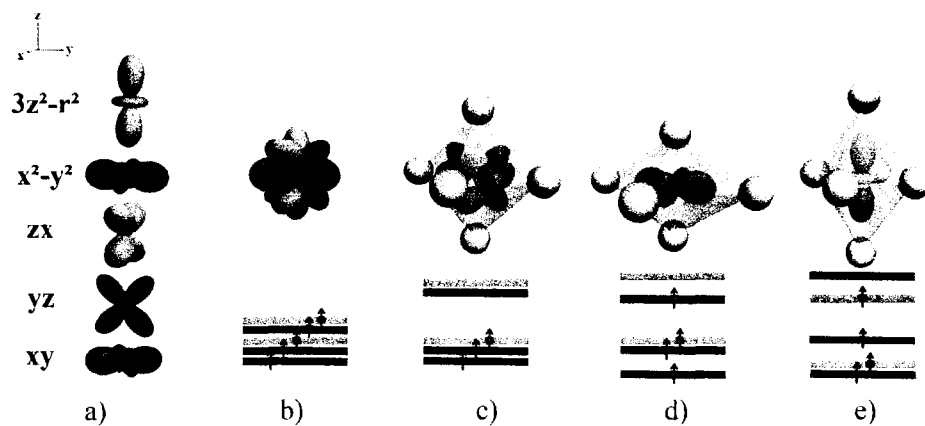
À gauche : Structure hexagonale dans l'état paraélectrique.
 À droite : Structure hexagonale dans l'état ferroélectrique.

FIGURE A.3: Cellule unité d'une structure hexagonale



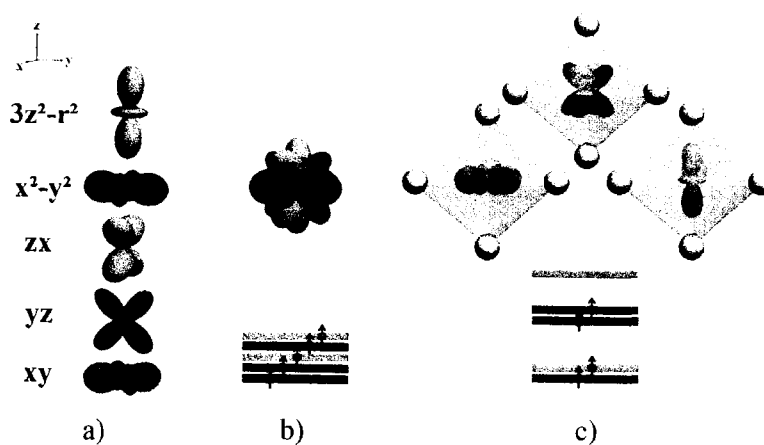
Plan ab du cristal hexagonal :
 Le plan d'hexaèdre inférieur est représenté en rouge,
 alors que le plan d'hexaèdre supérieur est représenté en bleu

FIGURE A.4: Plan d'hexaèdres



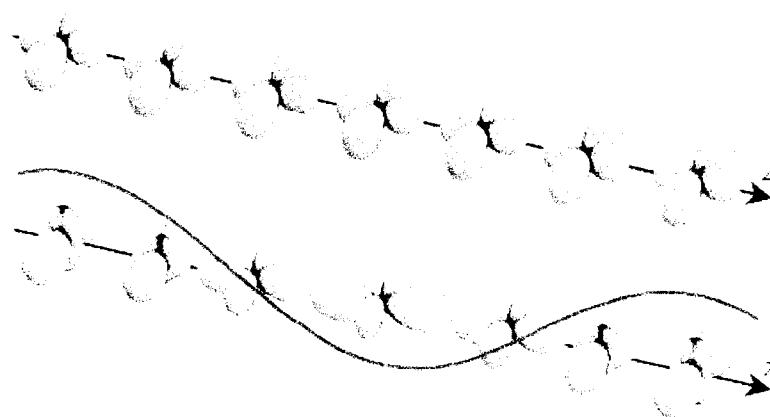
a) Les orbitales $3d$ de l'ion de manganèse b) Les cinq orbitales dans le Mn libre
 c) Levée de dégénérescence (e_g : haut, t_{2g} : bas) de l'ion Mn^{4+} dans une cage octaédrique d'oxygène d) et e) Levée de dégénérescence de l'ion Mn^{3+} et déformation de l'octaèdre

FIGURE A.5: Champ cristallin pour la structure orthorhombique



a) Les orbitales $3d$ de l'ion de manganèse
 b) Les cinq orbitales dans le Mn libre c) Levée de dégénérescence de l'ion Mn^{3+}

FIGURE A.6: Champ cristallin pour la structure hexagonale



Schémas représentant une onde orbitale [35]

FIGURE A.7: Onde orbitale

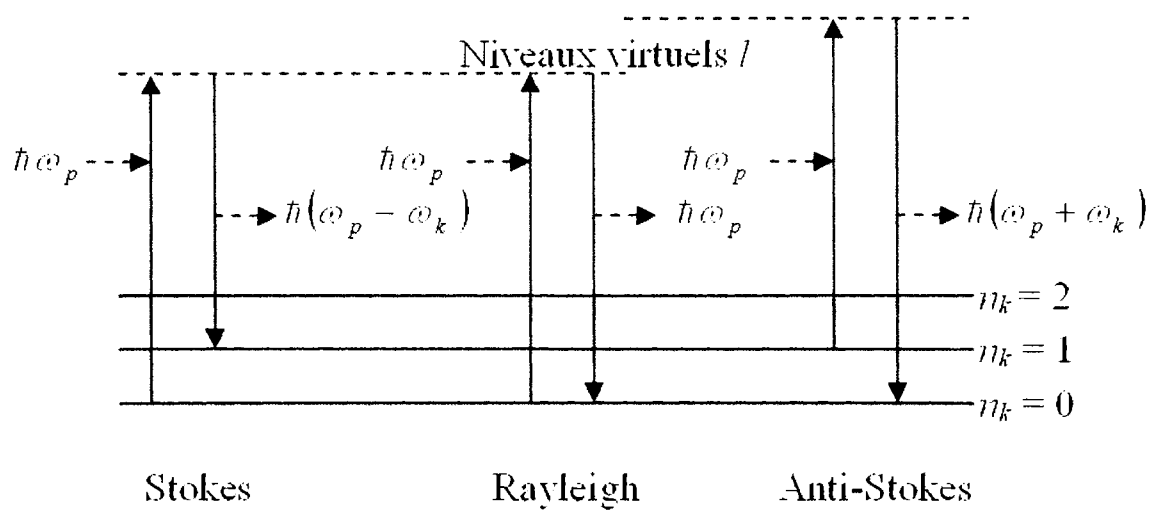
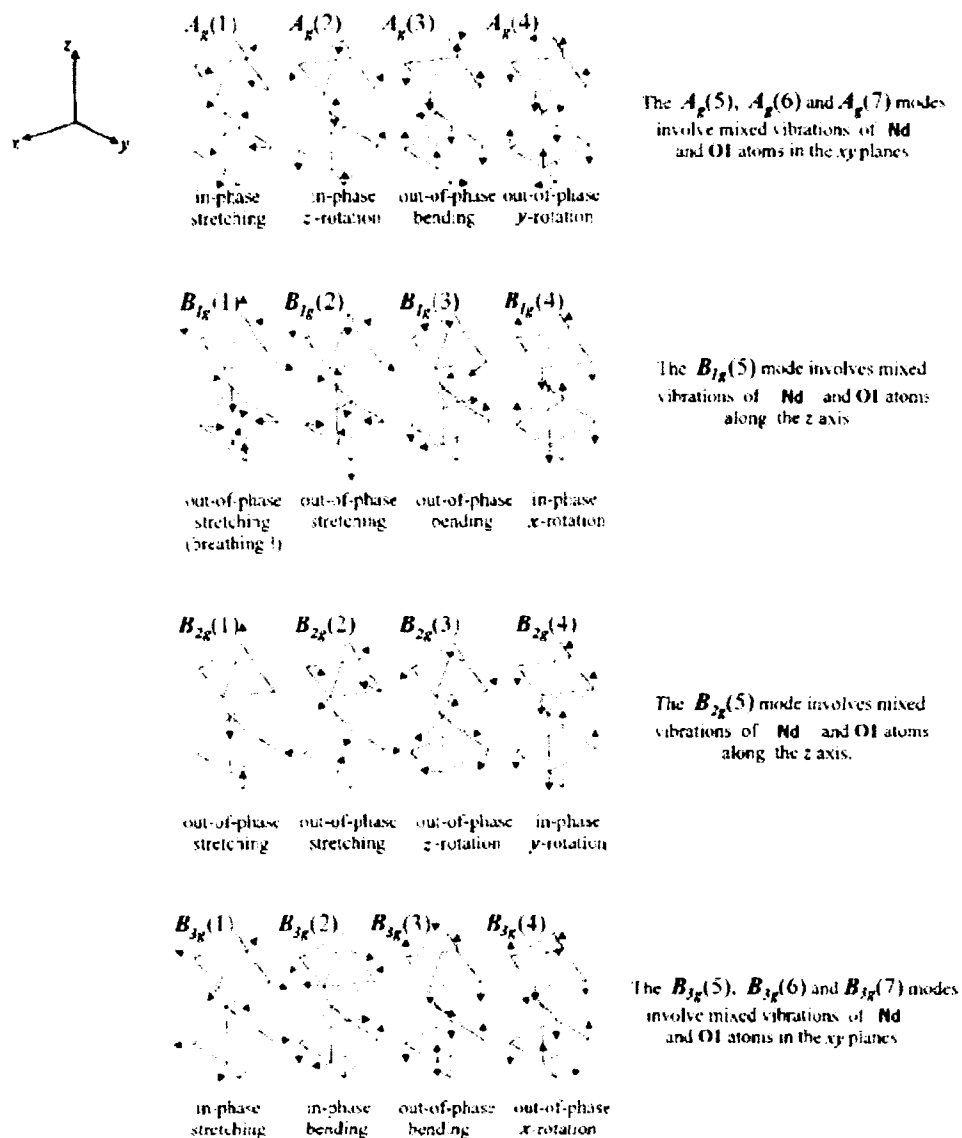


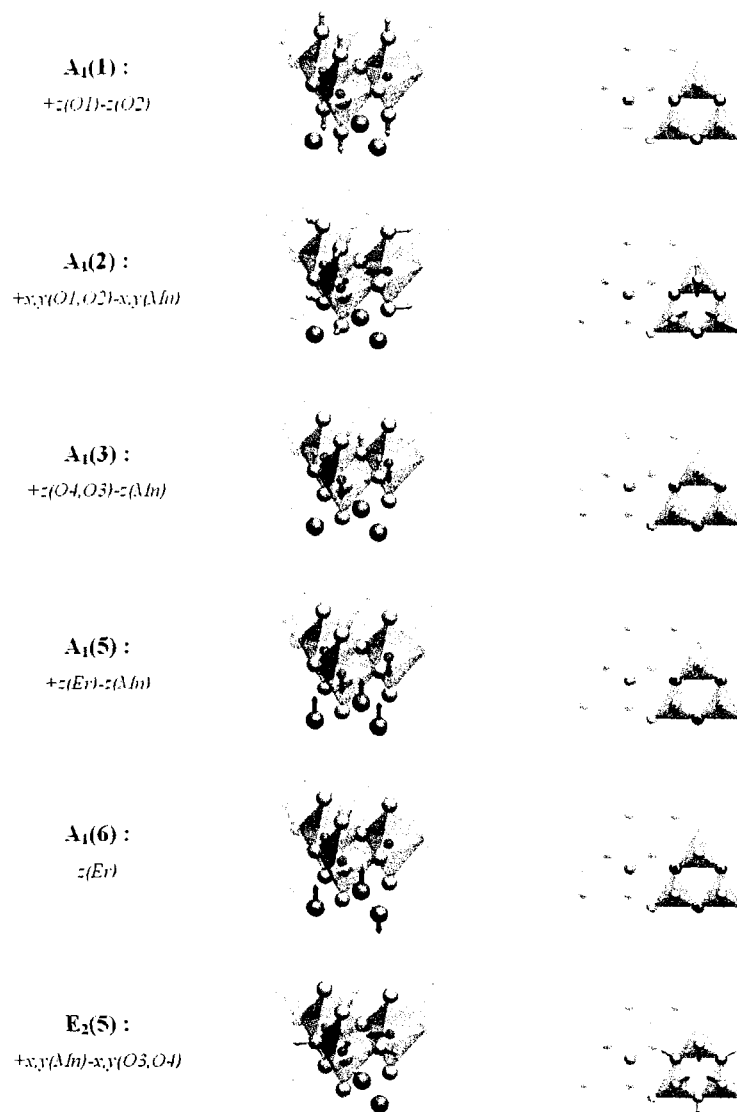
Schéma représentant le processus Raman dont les flèches bleues et rouges correspondent aux photons incidents et diffusés respectivement.

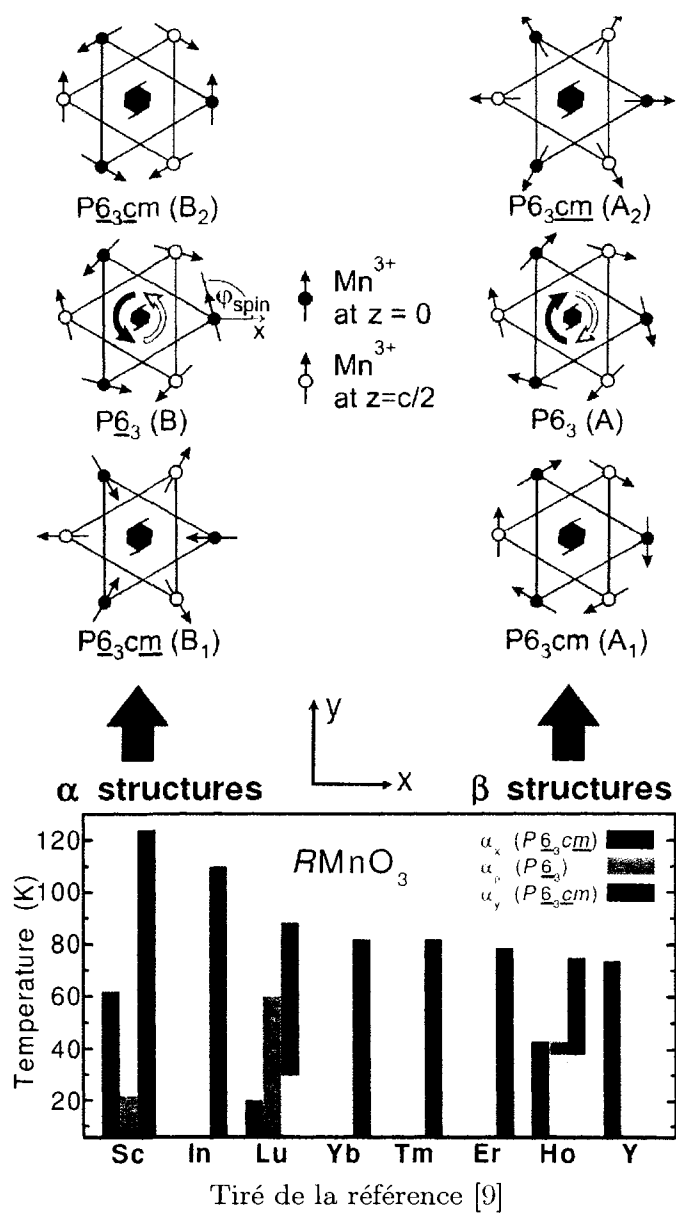
FIGURE A.8: Schéma de l'effet Raman



Tiré de la référence [13]

FIGURE A.9: Modes de vibration du RMnO_3 orthorhombique

FIGURE A.10: Modes de vibration du RMnO_3 hexagonal

FIGURE A.11: Ordre magnétique du RMnO_3 hexagonal

Annexe B

Tableaux

Mouvement ionique	Mode	Énergie (cm ⁻¹)
Extension hors phase des O2	A _g (1)	495 ± 3
Flexion hors phase des MnO ₆	A _g (3)	467 ± 3
Rotations hors phase (y) des MnO ₆	A _g (4)	334 ± 2
O1 et Nd (xy)	A _g (7)	246 ± 3
Extension en phase des O2	B _{3g} (1)	602 ± 3
Flexion hors phase des MnO ₆	B _{3g} (3)	450 ± 3
O1 et Nd (xy)	B _{3g} (7)	314 ± 3

TABLEAU B.1 – Énergie des phonons du NdMnO₃ à T = 5 K

		YMnO ₃		TbMnO ₃		EuMnO ₃		SmMnO ₃		PrMnO ₃	
Peak	Possible Comb.	Γ-point (Δω) cm ⁻¹	Measured Freq. cm ⁻¹	Γ-point (Δω) cm ⁻¹	Measured Freq. cm ⁻¹	Γ-point (Δω) cm ⁻¹	Measured Freq. cm ⁻¹	Γ-point (Δω) cm ⁻¹	Measured Freq. cm ⁻¹	Γ-point (Δω) cm ⁻¹	Measured Freq. cm ⁻¹
#1	B _{2g} (7)+B _{2g} (2) R(x) + JT	891(8) 890(9)	899 ± 3	867	---	846 939	---	835	---	807	---
#2	A _g (4)+A _g (3)	930(8)	938 ± 3	895	---	870	---	851*	---	816*	---
#3	2 X B _{2g} (3)	976(0)	976 ± 3	956(12)	968 ± 5	932(28)	960 ± 3	920(40)	960 ± 2	900(60)	960 ± 2
#4	B _{2g} (7)+JT	1008(1)	1009 ± 8	994(22)	1016 ± 6	978(7)	985 ± 3	973(16)	989 ± 3	955(31)	986 ± 4
#5	A _g (1)+B _{2g} (2) 2 X A _g (3)	1048(-1) 1050(-3)	1047 ± 5	1025(5) 1022(8)	1030 ± 5	1004(15) 1006(13)	1019 ± 5	990*(24) 992*(22)	1014 ± 3	962*(41) 980*(23)	1003 ± 3
#6	2 X B _{2g} (2)	1090(0)	1090 ± 3	1062(19)	1081 ± 5	1040(20)	1060 ± 4	1022(28)	1050 ± 4	994(46)	1040 ± 10
#7	A _g (1)+B _{2g} (1)	1126(1)	1127 ± 3	1108(7)	1115 ± 5	1092(21)	1113 ± 3	1085*(31)	1116 ± 3	1065*(50)	1115 ± 3
#8	B _{2g} (3)+JT	1150(3)	1153 ± 3	1136(6)	1142	1118(20)	1138 ± 2	1109	---	1095	---
#9	A _g (1)+JT B _{2g} (2)+B _{2g} (1)	1165(1) 1168(-2)	1166 ± 3	1152(-3) 1145(4)	1149	1136(2) 1128(10)	1138 ± 2	1128*(5) 1117(16)	1133 ± 2	1110*(13) 1097(26)	1123 ± 3
#10	A _g (3)+JT	1187(8)	1195 ± 3	1169(14)	1183	1155(16)	1171 ± 3	1145*(23)	1168 ± 2	1135*(17)	1152 ± 3
#11	B _{2g} (2)+JT	1207(1)	1208 ± 6	1189(0)	1189	1172(6)	1178 ± 3	1160(12)	1172 ± 2	1142(18)	1160 ± 3
#12	2 X B _{2g} (1)	1246(1)	1247 ± 6	1228(4)	1224	1216(-2)	1214 ± 8	1212(-12)	1200 ± 8	1200(15)	1215 ± 8
#13	B _{2g} (1)+JT	1285(4)	1281 ± 4	1272(-1)	1271	1260(15)	1275 ± 5	1255(14)	1269 ± 5	1245(6)	1251 ± 5
#14	2 X JT	1324(4)	1328 ± 2	1316(0)	1316	1304(5)	1309 ± 2	1298(9)	1307 ± 2	1290(2)	1292 ± 2
#15	unknown	unknown	1331 ± 2	unknown	1318	unknown	1311 ± 2	unknown	1311 ± 2	unknown	1295 ± 2

Tiré de la référence [30]

TABLEAU B.2 – Combinaisons possibles du point-Γ à 5 K pour le (Y,Sm,Pr,Eu,Tb)MnO₃ orthorhombiques

	Système : λ laser :	Macro-R 488 nm	Macro-R 514.5 nm	Micro-R 514.5 nm	Micro-R 632.8 nm	Fourier-R 1064.5 nm
Mouvement ionique	Mode	Énergie (cm ⁻¹)				
+z(O1)-z(O2)	A ₁ (1)	693 ± 3	692 ± 3	688 ± 3	688 ± 2	687 ± 2
+x,y(O1,O2)-x,y(Mn)	A ₁ (2)	474 ± 2	473 ± 2	470 ± 1	470 ± 1	470 ± 1
+z(O4,O3)-z(Mn)	A ₁ (3)	435 ± 2	434 ± 2	431 ± 2	431 ± 1	433 ± 2
x(Mn),z(O3)	A ₁ (4)	313 ± 2	312 ± 2	310 ± 2	310 ± 1	—
+z(Er)-z(Mn)	A ₁ (5)	273 ± 2	272 ± 2	270 ± 3	270 ± 2	—
z(Er)	A ₁ (6)	130 ± 2	128 ± 2	—	124 ± 2	123 ± 1
x,y(O4,O3)	E ₂ (1)	—	—	—	597 ± 2	—
+x,y(O4)-x,y(O1,Mn)	E ₂ (2)	450 ± 3	449 ± 3	446 ± 4	447 ± 2	445 ± 2
+x,y(O1,O2,O4,O3)-x,y(Mn)	E ₂ (3)	—	—	—	347 ± 2	—
z(O2,O1),x,y(O4)	E ₂ (4)	306 ± 2	305 ± 2	303 ± 2	303 ± 2	303 ± 1
+x,y(Mn)-x,y(O3,O4)	E ₂ (5)	248 ± 3	248 ± 3	245 ± 3	243 ± 3	245 ± 2
x,y(Er)	E ₂ (6)	168 ± 4	164 ± 2	—	161 ± 2	160 ± 1
x,y(Er)	E ₂ (7)	148 ± 2	145 ± 2	—	142 ± 2	142 ± 1

(T = 10 K pour le Fourier-R et T = 15 K pour le Micro-R 514,5 nm)

TABLEAU B.3 – Énergie des phonons du ErMnO₃ à T = 5 K

	Système : λ laser :	Macro-R 488 nm	Macro-R 514.5 nm	Micro-R 514.5 nm	Micro-R 632.8 nm	Fourier-R 1064.5 nm
Mouvement ionique	Mode	Énergie (cm ⁻¹)				
+z(O1)-z(O2)	A ₁ (1)	684 ± 3	686 ± 3	685 ± 3	685 ± 3	684 ± 3
+x,y(O1,O2)-x,y(Mn)	A ₁ (2)	464 ± 2	466 ± 3	465 ± 2	465 ± 2	464 ± 2
+z(O4,O3)-z(Mn)	A ₁ (3)	428 ± 3	430 ± 3	427 ± 4	427 ± 2	428 ± 2
x(Mn),z(O3)	A ₁ (4)	—	308 ± 3	—	305 ± 2	—
+z(Er)-z(Mn)	A ₁ (5)	260 ± 5	264 ± 3	—	265 ± 3	260 ± 3
z(Er)	A ₁ (6)	122 ± 2	124 ± 2	—	120 ± 2	118 ± 2
x,y(O4,O3)	E ₂ (1)	—	—	—	594 ± 3	—
+x,y(O4)-x,y(O1,Mn)	E ₂ (2)	444 ± 3	—	444 ± 5	444 ± 4	444 ± 3
+x,y(O1,O2,O4,O3)-x,y(Mn)	E ₂ (3)	—	—	—	345 ± 4	—
z(O2,O1),x,y(O4)	E ₂ (4)	299 ± 3	301 ± 3	297 ± 4	298 ± 2	297 ± 3
+x,y(Mn)-x,y(O3,O4)	E ₂ (5)	231 ± 8	233 ± 6	231 ± 9	234 ± 7	230 ± 6
x,y(Er)	E ₂ (6)	161 ± 2	162 ± 1	—	160 ± 3	159 ± 1
x,y(Er)	E ₂ (7)	142 ± 3	143 ± 2	—	140 ± 1	138 ± 2

(T = 250 K pour le Micro-R 632,8 nm et T = 270 K pour le Micro-R 514,5 nm)

TABLEAU B.4 – Énergie des phonons du ErMnO₃ à T = 300 K

	Référence :	YMnO3 [16]	HoMnO3 [12]	ErMnO3 Fourier-R
Mouvement ionique	Mode	Énergie (cm ⁻¹)		
+z(O1)-z(O2)	A ₁ (1)	681 (662/662)	685 (673/673)	684 ± 3
+x,y(O1,O2)-x,y(Mn)	A ₁ (2)	459 (492/496)	463 (468/474)	464 ± 2
+z(O4,O3)-z(Mn)	A ₁ (3)	433 (423/467)	427 (430/460)	428 ± 2
x(Mn),z(O3)	A ₁ (4)	297 (299/301)	295 (291/295)	—
+z(R)-z(Mn)	A ₁ (5)	257 (222/269)	262 (245/270)	260 ± 3
z(R)	A ₁ (6)	148 (147/147)	— (125/127)	118 ± 2
x,y(O4,O3)	E ₂ (1)	— (580)	— (583)	—
+x,y(O4)-x,y(O1,Mn)	E ₂ (2)	— (458)	442 (468)	444 ± 3
+x,y(O1,O2,O4,O3)-x,y(Mn)	E ₂ (3)	— (382)	— (339)	—
z(O2,O1),x,y(O4)	E ₂ (4)	302 (336)	295 (330)	297 ± 3
+x,y(Mn)-x,y(O3,O4)	E ₂ (5)	215 (212)	221 (231)	230 ± 6
x,y(R)	E ₂ (6)	— (161)	— (152)	159 ± 1
x,y(R)	E ₂ (7)	135 (136)	136 (137)	138 ± 2

(Les valeurs entre parenthèses proviennent de calculs théoriques (TO/LO))

TABLEAU B.5 – Comparaison des phonons du (Y, Ho, Er)MnO₃ hexagonaux à T = 300 K

	YMnO3	HoMnO3	ErMnO3	TmMnO3	YbMnO3	LuMnO3
Masse de la terre rare (g mol ⁻¹)	88.9	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0
a (Å) [17]	6.147	6.138	6.117	6.081	6.066	6.040
c (Å) [17]	11.441	11.412	11.456	11.375	11.397	11.365
c/a [17]	1.861	1.859	1.873	1.871	1.879	1.881
T _C (K) Ferroélectrique [8, 52, 53]	> 900	870	830	570	990	?
T _N (K) Frustration de spin [8, 52, 53]	70	76	79	86	90	86

TABLEAU B.6 – Paramètres cristallins et températures de transition des manganites hexagonaux

Combinaisons Possibles	Énergie point- Γ $\text{cm}^{-1}(\Delta\omega)$	Énergie mesurée cm^{-1}
$A_1(2) + A_1(3)$	901(-3)	898 ± 6
$A_1(4) + E_2(1)$	907(-9)	
$E_2(1) + E_2(4)$	900(-2)	
$2 \times E_2(2)$	894(4)	
—	—	972 ± 2
$A_1(1) + E_2(4)$	991(1)	992 ± 6
JT + $E_2(3)$	989(3)	
$A_1(3) + E_2(1)$	1028(-7)	1021 ± 7
$A_1(1) + E_2(3)$	1035(8)	1043 ± 5
$E_2(1) + E_2(2)$	1044(-1)	
$A_1(2) + E_2(1)$	1067(-4)	1063 ± 6
—	—	1084 ± 6
—	—	1103 ± 4
$A_1(1) + A_1(3)$	1119(0)	1119 ± 7
JT + $A_1(2)$	1112(7)	
—	—	1147 ± 3
$2 \times \text{JT}$	1284(-1)	1283 ± 7
—	—	1314 ± 9

TABLEAU B.7 – Combinaisons possibles du point- Γ à 5 K pour le ErMnO_3 hexagonal

Mn_3O_4	ErMnO_3	PrMnO_3	SmMnO_3
ω (JT + ω) cm^{-1}	JT (ω) cm^{-1}	JT (ω) cm^{-1}	JT (ω) cm^{-1}
650 (1300)	641 (1283 ± 7)	646 (1292 ± 2)	650 (1307 ± 2)
485 (1135)	(1147 ± 3)	(1152 ± 3)	(1133 ± 2)
370 (1020)	(1021 ± 7)	—	—
315 (965)	(972 ± 2)	(965 ± 2)	(960 ± 2)

Tiré de la référence [30, 45]

TABLEAU B.8 – Comparaison du Mn_3O_4 avec le $(\text{Er}, \text{Pr}, \text{Sm})\text{MnO}_3$

Atom	Site symmetry	Irreducible representations
R(1)	C_{3v}^v	$A_1 + B_1 + E_1 + E_2$
R(2)	C_3	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E_1 + 2E_2$
Mn	C_s^v	$2A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2 + 3E_1 + 3E_2$
O(1)	C_s^v	$2A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2 + 3E_1 + 3E_2$
O(2)	C_s^v	$2A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2 + 3E_1 + 3E_2$
O(3)	C_{3v}^v	$A_1 + B_1 + E_1 + E_2$
O(4)	C_3	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E_1 + 2E_2$
Modes classification		
$\Gamma_{ir} = 9A_1 + 14E_1$		
$\Gamma_{\text{silent}} = 5A_2 + 10B_1 + 5B_2$		
$\Gamma_{\text{acoustic}} = A_1 + E_1$		
$\Gamma_{\text{Raman}} = 9A_1 + 14E_1 + 15E_2$		

Tiré de la référence [16]

TABLEAU B.9 – Représentation irréductible du groupe d'espace P6₃cm, Z=6

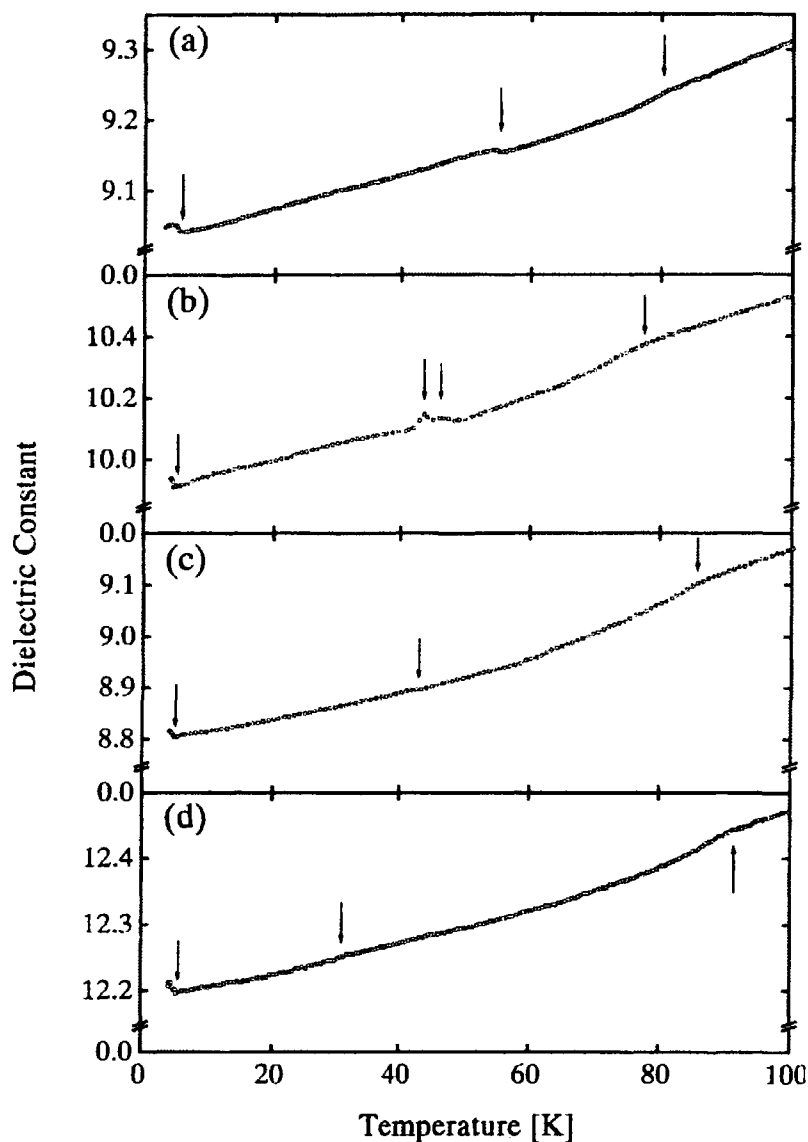
Filtre	10 λ		50 λ		100 λ	
	Puissance mW	Éclairement W m ²	Puissance mW	Éclairement W m ²	Puissance mW	Éclairement W m ²
	9.6	13.0×10^6	8.2	272×10^6	6.37	901×10^6
D0.3	4.6	6.26×10^6	3.77	125×10^6	2.81	398×10^6
D0.6	2.5	3.39×10^6	2.2	72.9×10^6	1.6	228×10^6
D1	0.9	1.23×10^6	0.8	26.5×10^6	0.57	79.6×10^6
D2	0.09	0.12×10^6	0.09	2.98×10^6	0.07	9.90×10^6
D3	0.01	0.01×10^6	0.009	0.30×10^6	0.007	0.99×10^6
D4	0.001	0.001×10^6				

TABLEAU B.10 – Puissance et éclairement sur l'échantillon

Annexe C

Graphiques

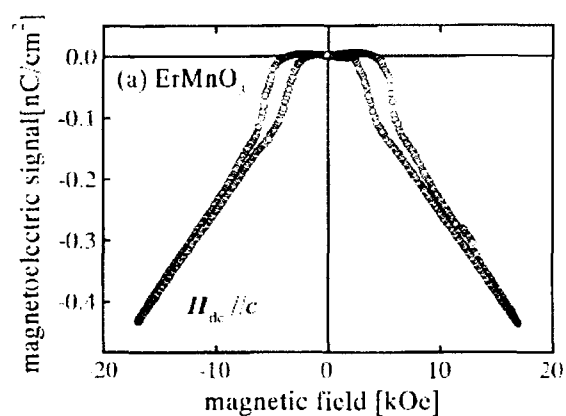
C.1 Constante diélectrique vs la température pour (Ho,Er,Tm,Yb)MnO₃ hexagonaux



Dépendance en température de la constante diélectrique le long de l'axe c du HoMnO₃
(a), ErMnO₃ (b), TmMnO₃ (c) et YbMnO₃ (d)

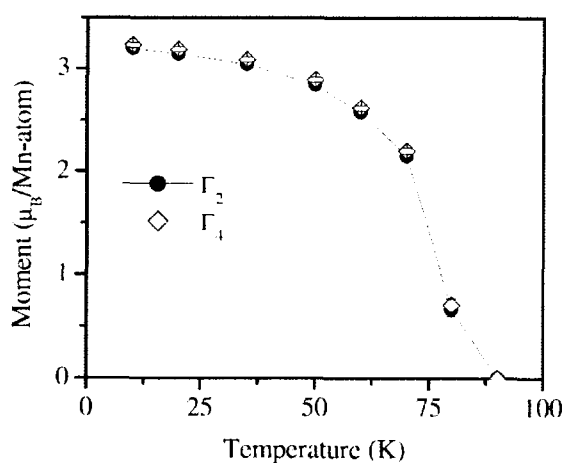
Tiré de la référence [7]

C.2 Polarisation magnétoélectrique du ErMnO_3



Dépendance en champ magnétique de la polarisation magnétoélectrique à 4.2 K le long de l'axe c [8]

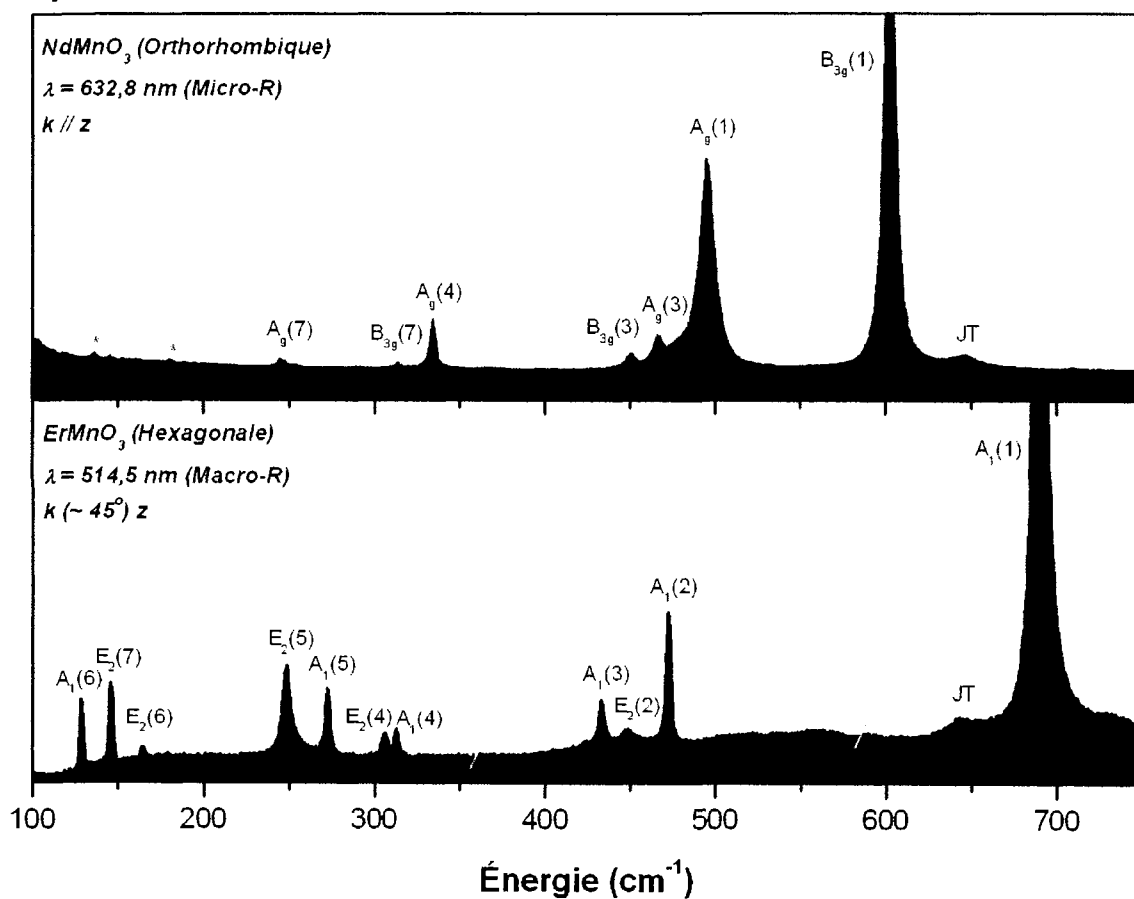
C.3 Moment magnétique du ErMnO_3 vs T



Dépendance en température du moment magnétique dans le plan ab pour deux représentations équivalentes [18]

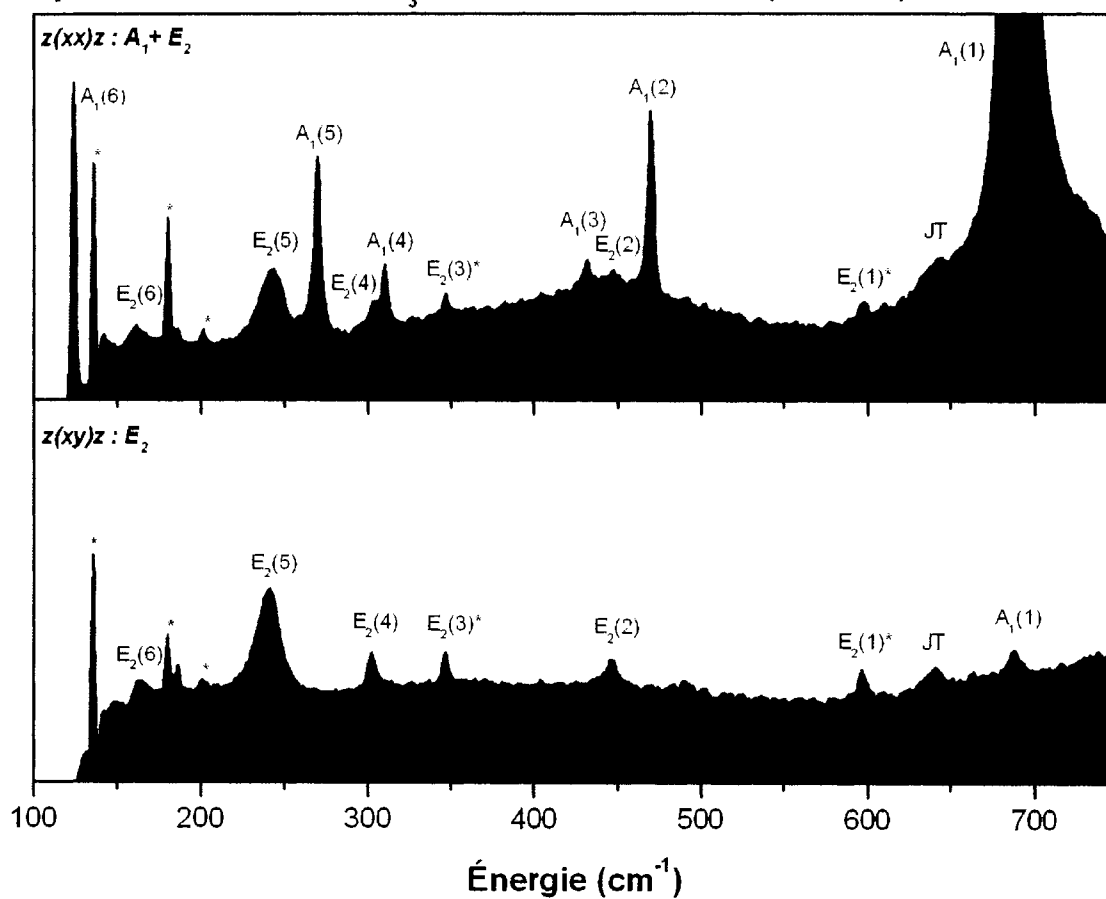
C.4 Comparaison du NdMnO_3 avec le ErMnO_3

Spectre Raman : $T = 5 \text{ K}$



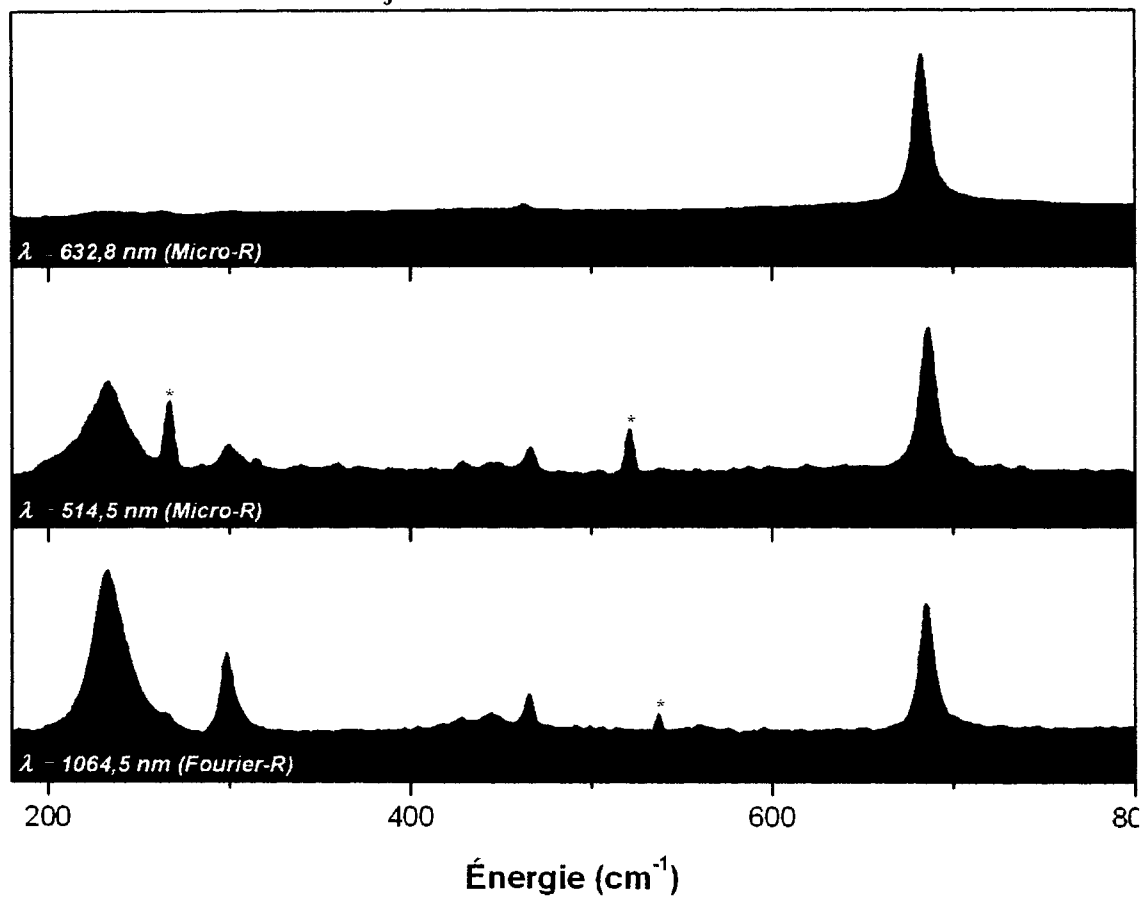
C.5 Règles de sélection du ErMnO_3

Spectre Raman : ErMnO_3 , $T = 5 \text{ K}$, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ (Micro-R)



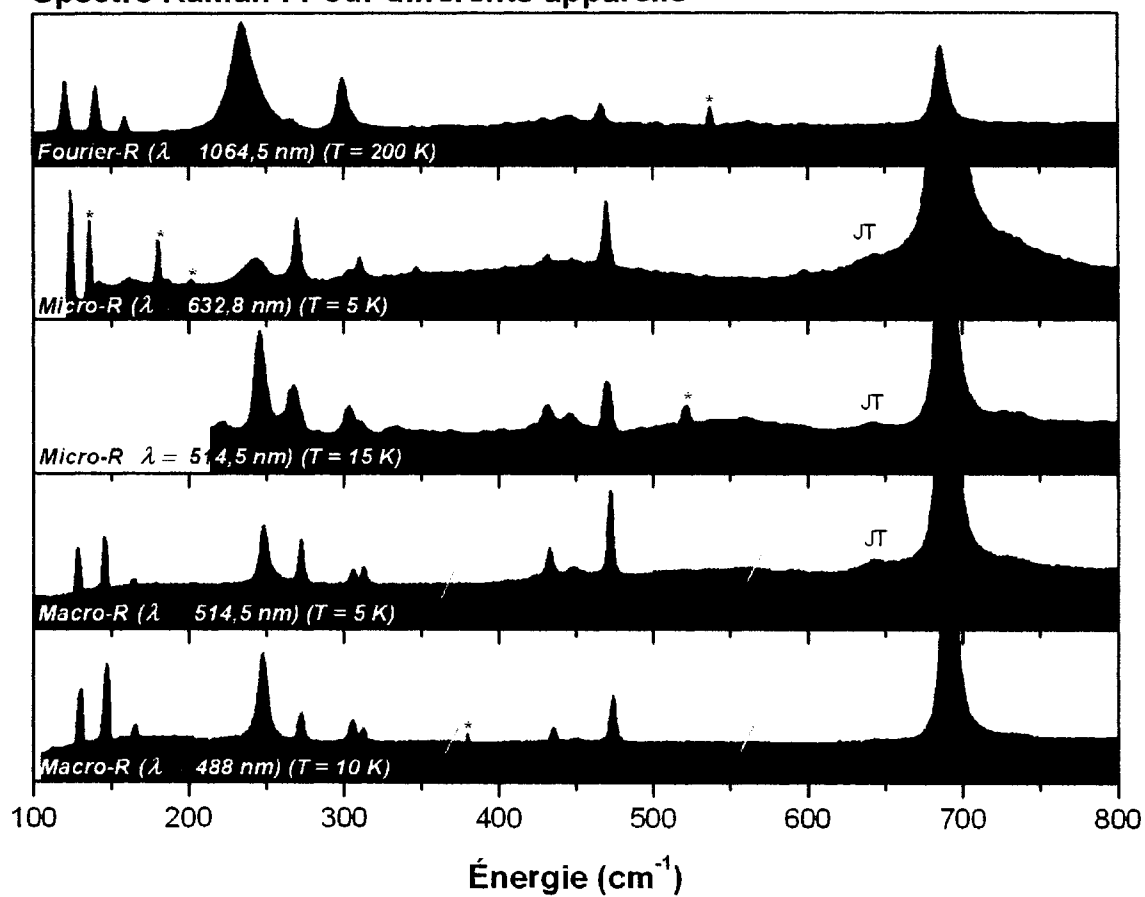
C.6 Résonance du ErMnO_3

Spectre Raman : ErMnO_3 , $T = 240 \text{ K}$



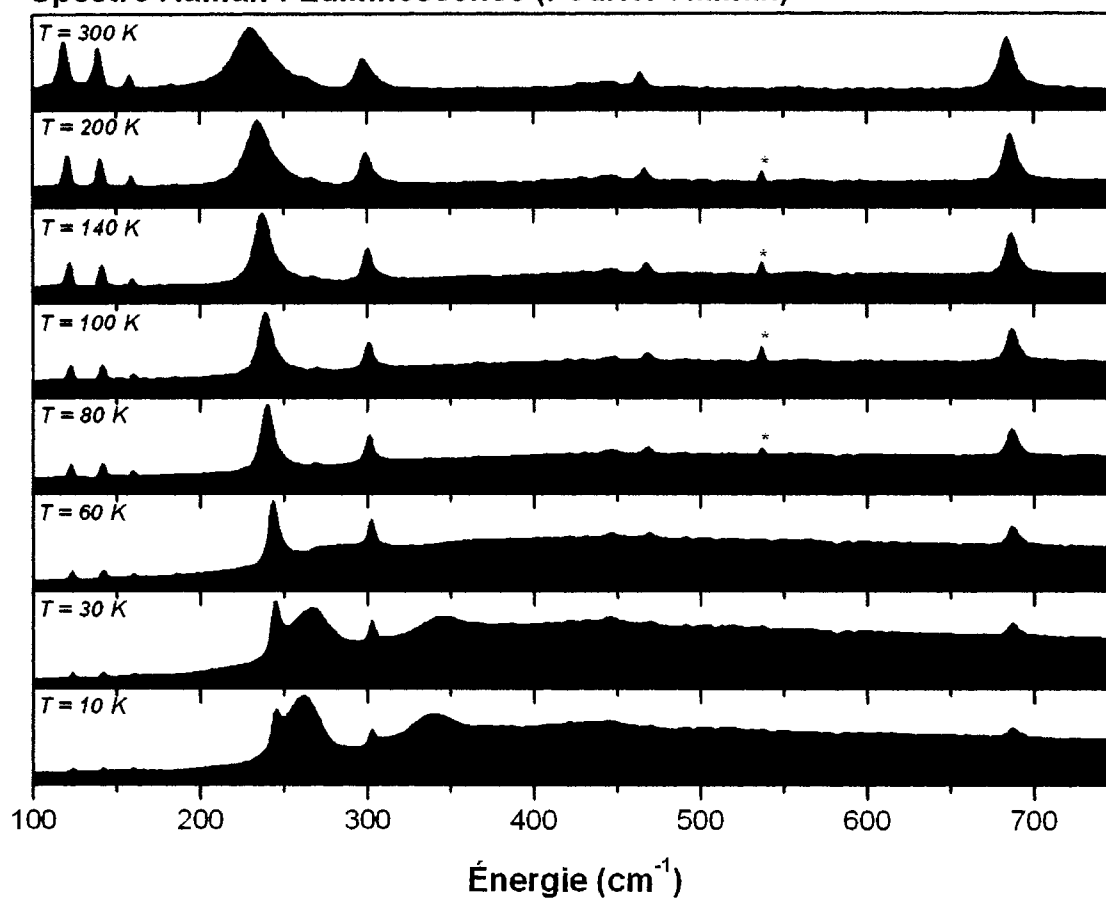
C.7 Spectres du ErMnO_3 pour différents appareils

Spectre Raman : Pour différents appareils

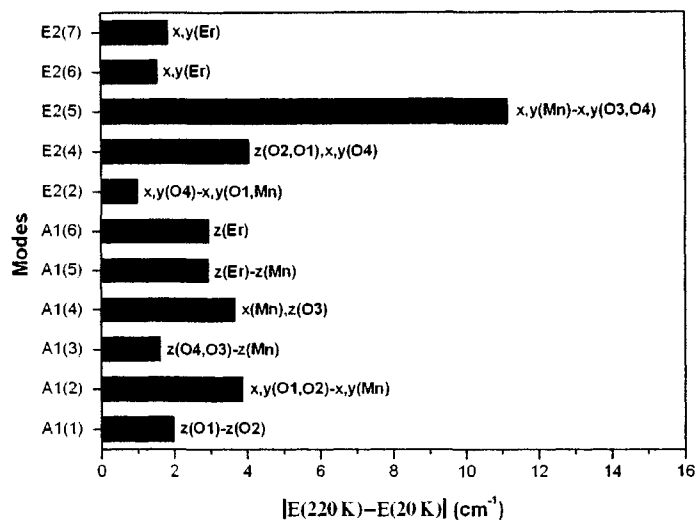


C.8 Spectres du ErMnO_3 avec luminescence

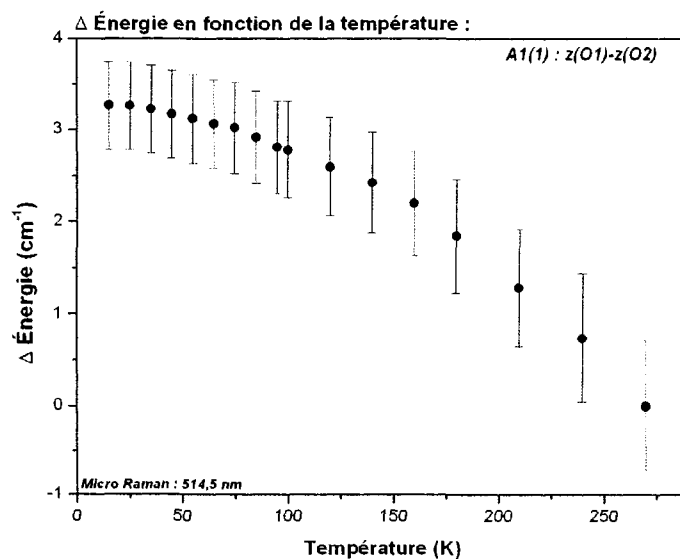
Spectre Raman : Luminescence (Fourier-Raman)



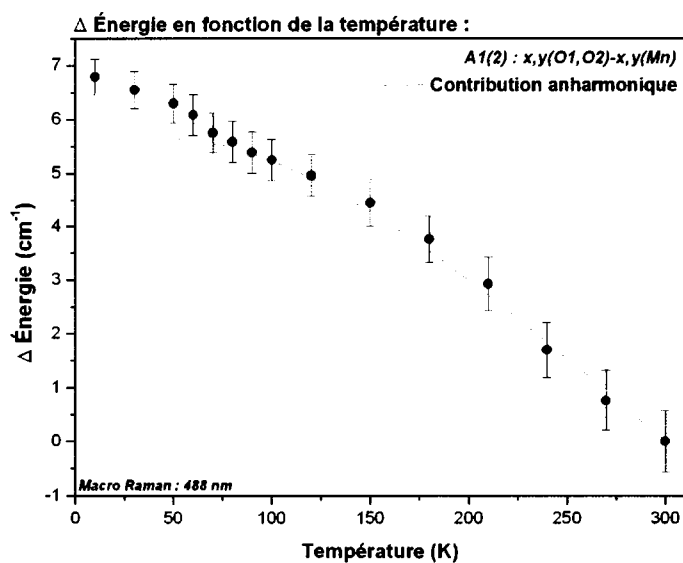
C.9 Déplacement absolu en énergie de chaque mode



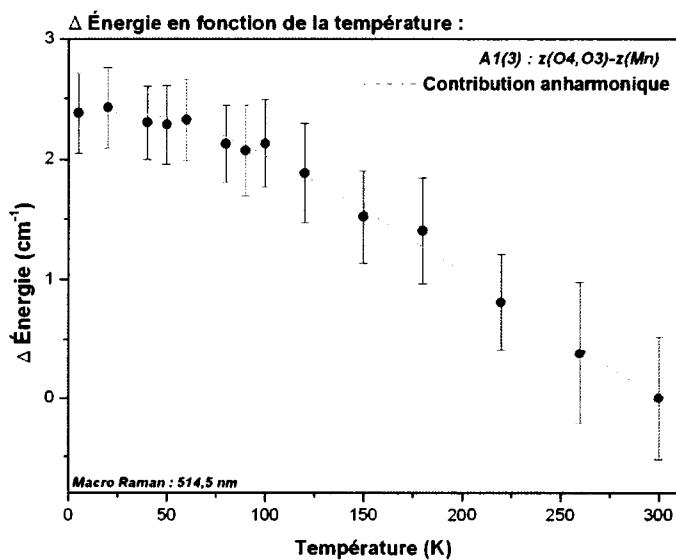
C.10 Mode $A_1(1) \Rightarrow 692 \text{ cm}^{-1}$ vs T



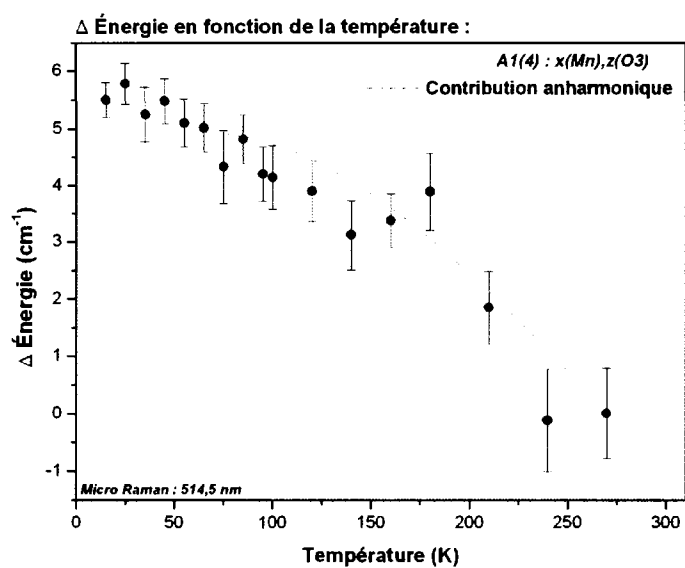
C.11 Mode $A_1(2) \Rightarrow 473 \text{ cm}^{-1}$ vs T



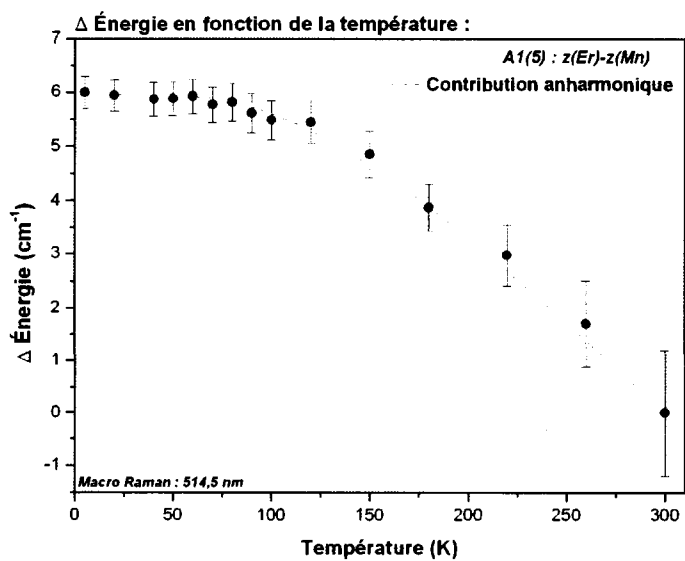
C.12 Mode $A_1(3) \Rightarrow 434 \text{ cm}^{-1}$ vs T

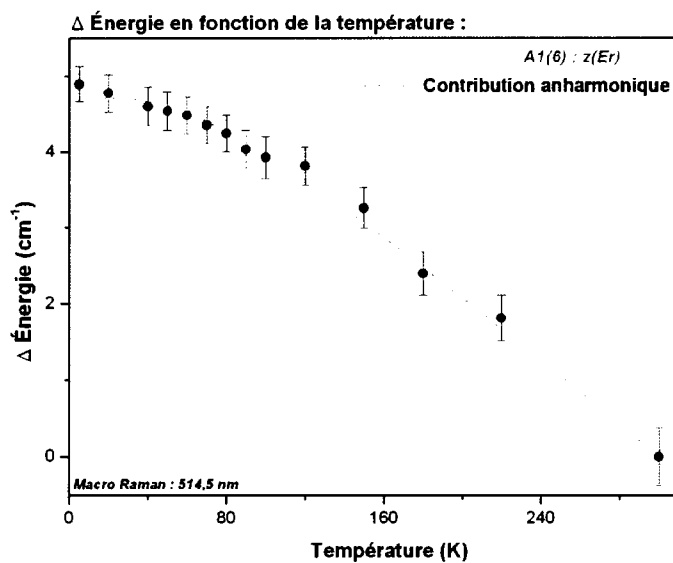
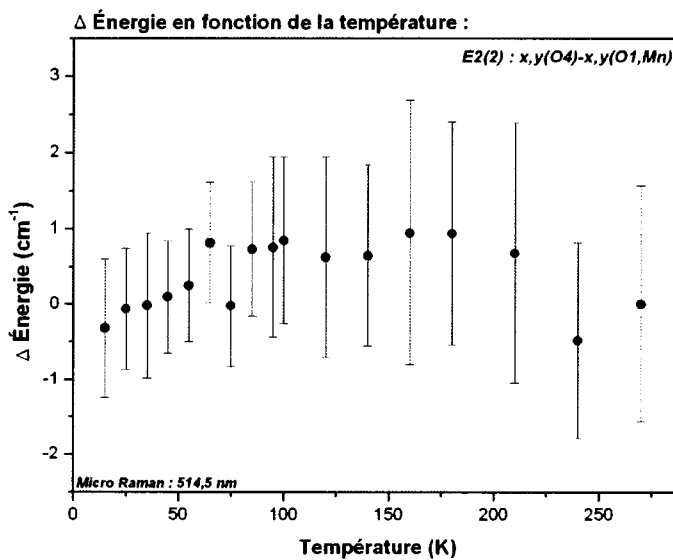


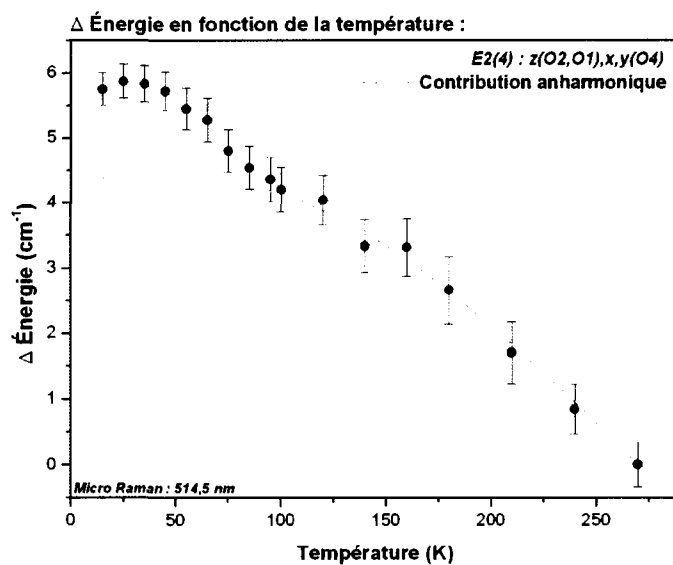
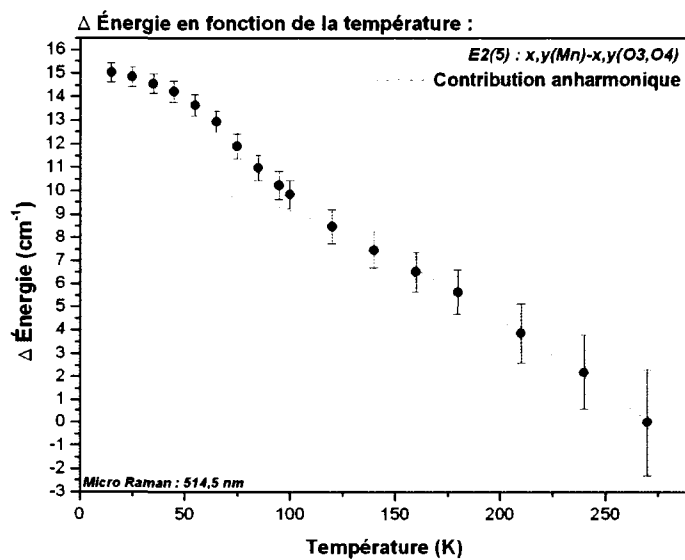
C.13 Mode $A_1(4) \Rightarrow 312 \text{ cm}^{-1}$ vs T

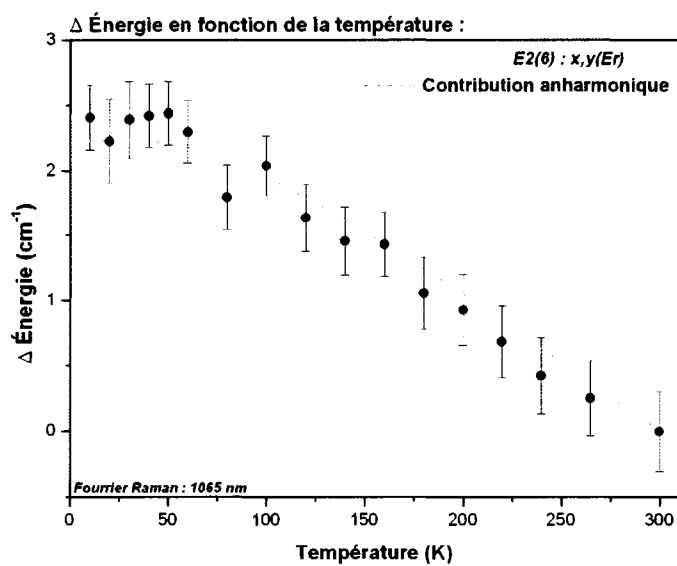
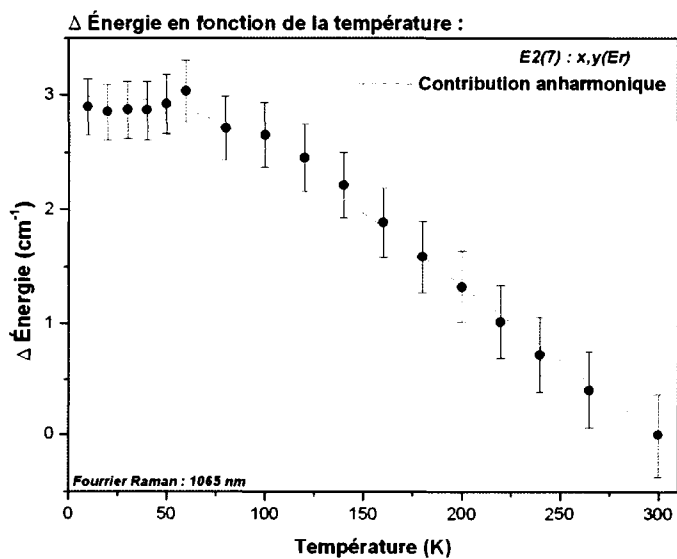


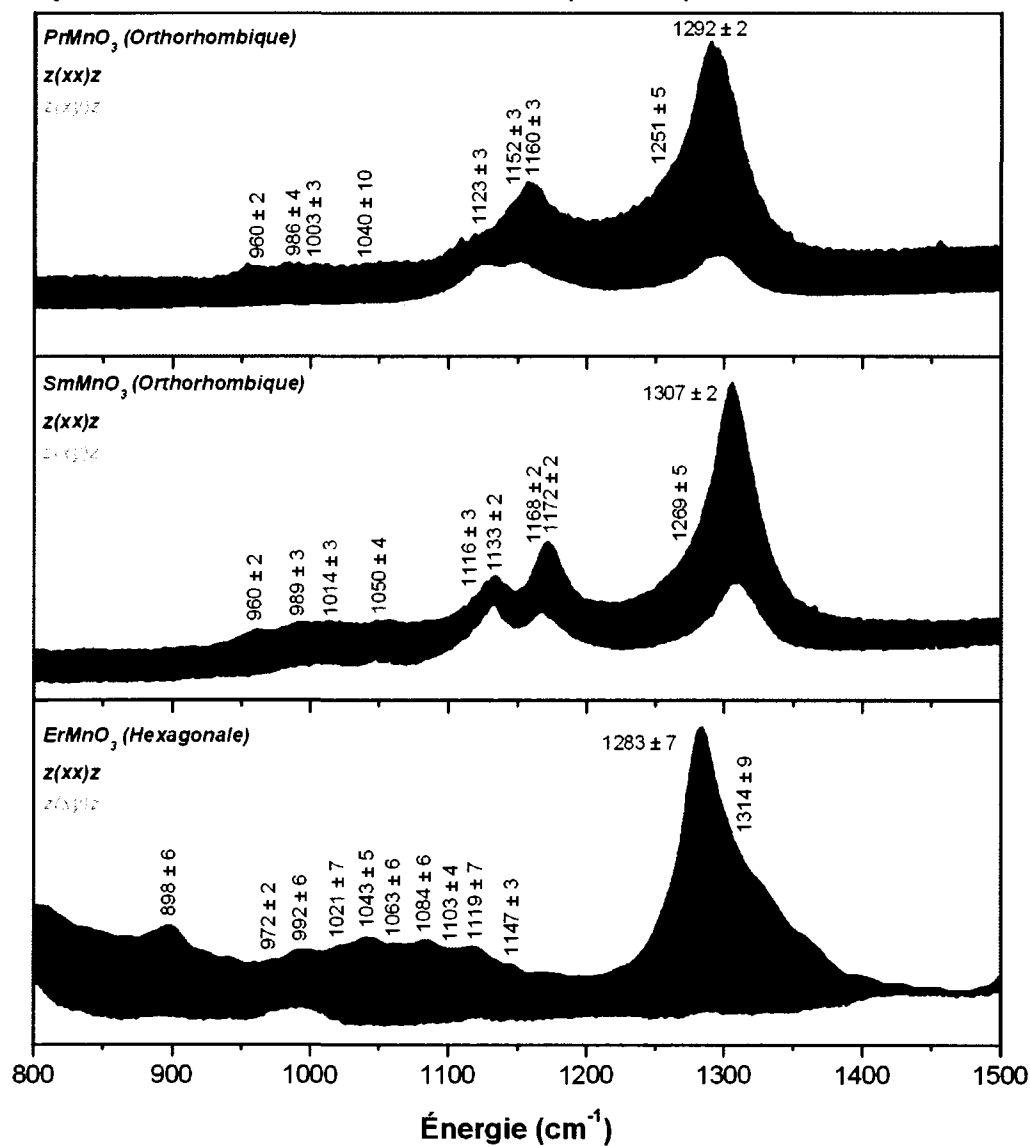
C.14 Mode $A_1(5) \Rightarrow 272 \text{ cm}^{-1}$ vs T



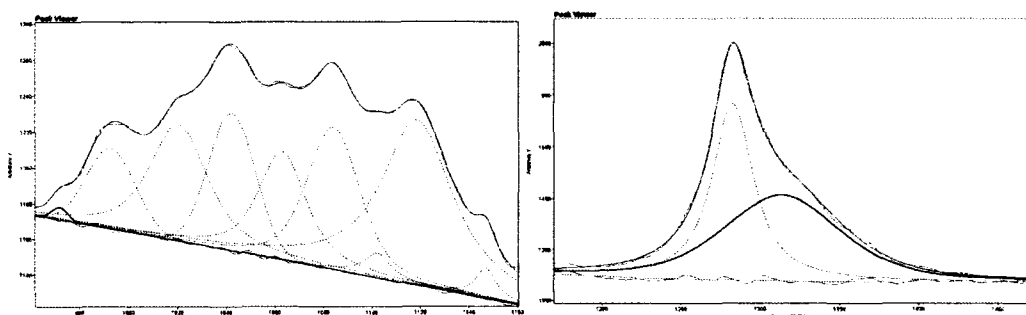
C.15 Mode $A_1(6) \Rightarrow 128 \text{ cm}^{-1}$ vs TC.16 Mode $E_2(2) \Rightarrow 449 \text{ cm}^{-1}$ vs T

C.17 Mode $E_2(4) \Rightarrow 305 \text{ cm}^{-1}$ vs TC.18 Mode $E_2(5) \Rightarrow 248 \text{ cm}^{-1}$ vs T

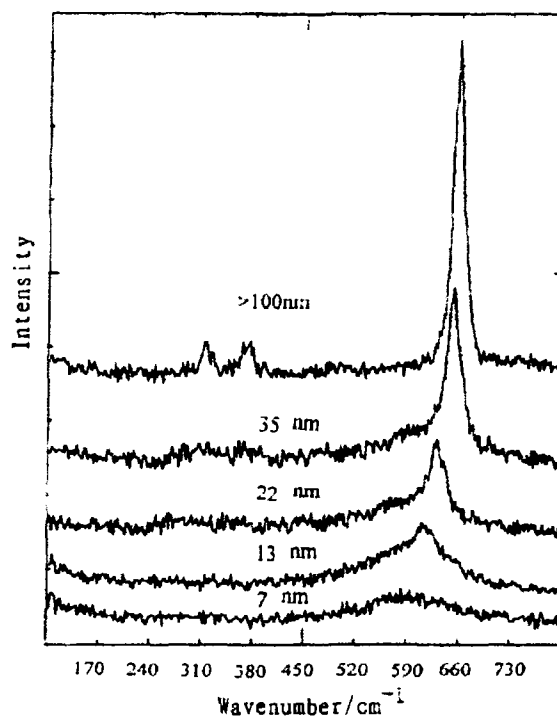
C.19 Mode $E_2(6) \Rightarrow 164 \text{ cm}^{-1}$ vs T**C.20 Mode $E_2(7) \Rightarrow 145 \text{ cm}^{-1}$ vs T**

C.21 Comparaison des multiphonons (Pr,Sm,Er)MnO₃Spectre Raman : T = 5 K, $\lambda = 632,8$ nm (Micro-R)

C.22 Déconvolution des multiphonons du ErMnO_3

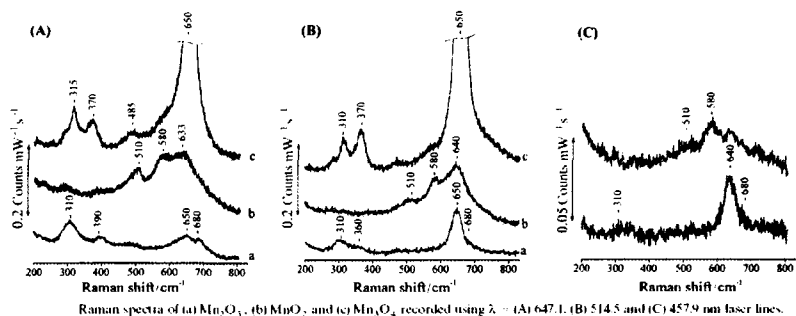


C.23 Spectre Raman de nanobilles de Mn_3O_4



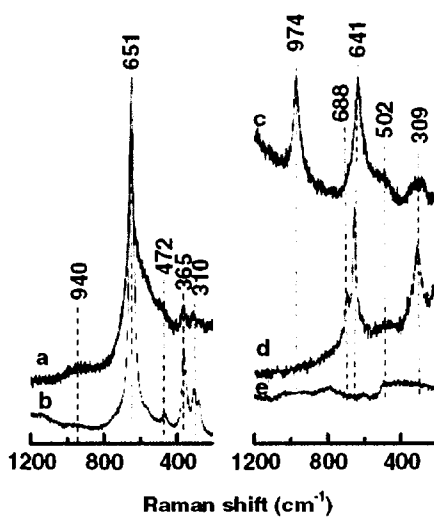
Tiré de la référence [49]

C.24 Spectre Raman du Mn_3O_4 , du Mn_2O_3 et du MnO_2



Tiré de la référence [45]

C.25 Spectre Raman du Mn_3O_4 et du Mn_2O_3 sur du SBA-15



(a) $Mn_3O_4/SBA-15$, (b) cristal de Mn_3O_4 ,
(c) $Mn_2O_3/SBA-15$, (d) cristal de Mn_2O_3 , (e) cristal de $SBA-15$

Tiré de la référence [51]

Bibliographie

- [1] Van Santen, J. H. and Jonker, G. H. *Physica* **16**, 599 (1950).
- [2] Zener, C. *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [3] Kusters, R. M., Singleton, J., Keen, D. A., McGreevy, R., and Hayes, W. *Physica B : Condensed Matter* **155**, 362 (1989).
- [4] Xiong, G. C., Li, Q., Ju, H. L., Mao, S. N., Senapati, L., Xi, X. X., Greene, R. L., and Venkatesan, T. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1427 (1995).
- [5] Jiang, Q. and Gong, S. J. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **43**, 333 (2005).
- [6] Huang, Z. J., Cao, Y., Sun, Y. Y., Xue, Y. Y., and Chu, C. W. *Phys. Rev. B* **56**, 2623 (1997).
- [7] Iwata, N. and Kohn, K. *Journal of the physical socciety of Japan* **67**, 3318 (1998).
- [8] Sugie, H., Iwata, N., and Kohn, K. *Journal of the physical socciety of Japan* **71**, 1558 (2002).
- [9] Fiebig, M., Fröhlich, D., Kohn, K., Leute, S., Lottermoser, T., Pavlov, V. V., and Pisarev, R. V. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5620 (2000).
- [10] Fiebig, M., Degenhardt, C., and Pisarev, R. V. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 027203 (2001).
- [11] Souchkov, A. B., Simpson, J. R., Quijada, M., Ishibashi, H., Hur, N., Ahn, J. S., Cheong, S. W., Millis, A. J., and Drew, H. D. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 027203 (2003).
- [12] Litvinchuk, A. P., Iliev, M. N., Popov, V. N., and Gospodinov, M. M. *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, 809 (2004).
- [13] Iliev, M. N., Abrashev, M. V., Lee, H.-G., Popov, V. N., Sun, Y. Y., Thomsen, C., Meng, R. L., and Chu, C. W. *Phys. Rev. B* **57**, 2872 (1998).
- [14] Iliev, M. N., Abrashev, M. V., Laverdiere, J., Jandl, S., Gospodinov, M. M., Wang, Y.-Q., and Sun, Y.-Y. *Phys. Rev. B* **73**, 064302 (2006).
- [15] Alonso, J. A., Martinez-Lope, M. J., Casais, M. T., and Fernandez-Diaz, M. T. *Inorg. Chem.* **39**, 917 (2000).
- [16] Iliev, M. N., Lee, H.-G., Popov, V. N., Abrashev, M. V., Hamed, A., Meng, R. L., and Chu, C. W. *Phys. Rev. B* **56**, 2488 (1997).

- [17] Zhou, J.-S., Goodenough, J. B., Gallardo-Amores, J. M., Morán, E., Alario-Franco, M. A., and Caudillo, R. *Phys. Rev. B* **74**, 014422 (2006).
- [18] Park, J., Kong, U., Choi, S., Park, J.-G., Lee, C., and Jo, W. *Applied Physics A : Materials Science & Processing* **74**, S802 (2002).
- [19] Kittel, C. *Physique de l'état solide*. Paris 6, (1998).
- [20] Asokan, K., Dong, C., Bao, C., Tsai, H., Chiou, J., Chang, C., Pong, W., Duran, P., Moure, C., and Pena, O. *Solid State Comm.* **134**, 821 (2005).
- [21] Lee, S., Pirogov, A., Han, J. H., Park, J.-G., Hoshikawa, A., and Kamiyama, T. *Physical Review B* **71**, 180413 (2005).
- [22] Medvedeva, J. E., Anisimov, V. I., Korotin, M. A., Mryasov, O. N., and Freeman, A. J. *J. Phys. : Condens. Matter* **12**, 4947 (2000).
- [23] Fujimura, N., Ishida, T., Yoshimura, T., and Ito, T. *Applied Physics Letters* **69**, 1011 (1996).
- [24] Van Aken, B. B., Palstra, T. T., Filippetti, A., and Spaldin, N. A. *Nature* **3**, 164 (2004).
- [25] Sekhar, M. C., Lee, S., Choi, G., Lee, C., and Park, J.-G. *Phys. Rev. B* **72**, 014402 (2005).
- [26] Popov, V. N. *Journal of Physics : Condens. Matter* **7**, 1625 (1995).
- [27] Granado, E., García, A., Sanjurjo, J. A., Rettori, C., Torriani, I., Prado, F., Sánchez, R. D., Caneiro, A., and Oseroff, S. B. *Phys. Rev. B* **60**, 11879 (1999).
- [28] Balkanski, M., Wallis, R. F., and Haro, E. *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
- [29] Laverdiere, J., Jandl, S., Mukhin, A. A., Ivanov, V. Y., Ivanov, V. G., and Iliev, M. N. *Physical Review B* **73**, 214301 (2006).
- [30] Laverdière, J., Jandl, S., Mukhin, A. A., and Ivanov, V. Y. *Eur. Phys. J. B* **54**, 67 (2006).
- [31] Iliev, M. N., Hadjiev, V. G., Litvinchuk, A. P., Yen, F., Wang, Y.-Q., Sun, Y. Y., Jandl, S., Laverdiere, J., Popov, V. N., and Gospodinov, M. M. *Physical Review B* **75**, 064303 (2007).
- [32] Gruninger, M., Ruckamp, R. and Windt, M., Reutler, P., Zobel, C., Lorenz, T., Freimuth, A., and Revcolevschi, A. *Nature* **418**, 39 (2002).
- [33] Iliev, M. N., Abrashev, M. V., Popov, V. N., and Hadjiev, V. G. *Phys. Rev. B* **67**, 212301 (2003).
- [34] Shuker, R. and Gammon, R. W. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 222 (1970).
- [35] Saitoh, E., Okamoto, S., Takahashi, K. T., Tobe, K., Yamamoto, K., Kimura, T., Ishihara, S., Maekawa, S., and Tokura, Y. *Nature* **410**, 180 (2001).
- [36] Perebeinos, V. and Allen, P. B. *Phys. Rev. B* **64**, 085118 (2001).

- [37] Choi, K.-Y., Lemmens, P., Guntherodt, G., Pashkevich, Y. G., Gnezdilov, V. P., Reutler, P., Pinsard-Gaudart, L., Buchner, B., and Revcolevschi, A. *Phys. Rev. B* **72**, 024301 (2005).
- [38] Van Den Brink, J. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 217202 (2001).
- [39] Sénéchal, D. *Mécanique quantique note de cours (PHY-731)*. Université de Sherbrooke, (2000).
- [40] Julien, C., Massot, M., Rangan, S., Lemal, M., and D., G. *Journal of Raman Spectroscopy* **33**, 223 (2002).
- [41] Julien, C., Massot, M., and Poinsigon, C. *Spectrochimica Acta Part A* **60**, 689 (2004).
- [42] Kimel, A. V., Pisarev, R. V., Bentivegna, F., and Rasing, T. *Phys. Rev. B* **64**, 201103 (2001).
- [43] Fukumura, H., Matsui, S., Harima, H., Kisoda, K., Takahashi, T., Yoshimura, T., and Fujimura, N. *Journal of Physics : Condensed Matter* **19**, 365239 (2007).
- [44] Fukumura, H., Hasuike, N., Harima, H., Kisoda, K., Fukae, K., Takahashi, T., Yoshimura, T., and Fujimura, N. *Journal of Physics : Conference Series* **92**, 012126 (2007).
- [45] Florina, B., Florin, P., Radu, C., and Dietrich, R. T. Z. *Physical Chem. Chem. Phys.* **1**, 185 (1999).
- [46] Van Aken, B. B., Bos, J.-W. G., de Groot, R. A., and Palstra, T. T. M. *Phys. Rev. B* **63**, 125127 (2001).
- [47] Suzuki, T., Adachi, K., and Katsufuji, T. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 780 (2007).
- [48] Ammundsen, B., Burns, G., Islam, M., Kanoh, H., and Roziere, J. *J. Phys. Chem. B* **103**, 5175 (1999).
- [49] Zuo, J., Xu, C., Liu, Y., and Qian, Y. *NanoStructured Materials* **10**, 1331 (1998).
- [50] Martin-Carron, L. and de Andres, A. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 175501 (2004).
- [51] Han, Y.-F., Chen, F., Zhong, Z.-Y., Ramesh, K., Widjaja, E., and Chen, L.-W. *Catalysis Communications* **7**, 739 (2006).
- [52] Katsufuji, T., Mori, S., Masaki, M., Moritomo, Y., Yamamoto, N., and Takagi, H. *Phys. Rev. B* **64**, 104419 (2001).
- [53] Poirier, M., Laliberte, F., Pinsard-Gaudart, L., and Revcolevschi, A. *Physical Review B* **76**, 174426 (2007).